

N° d'ordre : 86-2015

Année : 2015

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Spécialité : PHYSIQUE MOLECULAIRE

ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET D'ASTROPHYSIQUE DE LYON

Dynamique de refroidissement du cation naphthalène dans un anneau de stockage électrostatique

Soutenue publiquement le 25 juin 2015 par

Céline ORTEGA

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Mme BÉROFF Karine, M. ADOUI Lamri,	Directeur de recherche, Paris-Sud. Professeur, Caen.
Examineurs :	Mme JOBLIN Christine, M. WLODARCZAK Georges,	Directeur de recherche, Toulouse. Professeur, Lille.
Président :	M. DAVESNE Dany,	Professeur, Lyon.
Directeur de thèse :	M. MARTIN Serge,	Directeur de recherche, Lyon.
Co-directeur de thèse :	M. BRÉDY Richard,	Maître de conférences, Lyon.



Thèse effectuée à :
Institut Lumière Matière (ILM)
UMR5306 CNRS
Université Claude Bernard Lyon 1
Campus LyonTech - La Doua
Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, France.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

A mes Parents.

Remerciements

Il y a beaucoup de personnes que je souhaite remercier à l'issue de cette belle aventure dont je suis déjà nostalgique...

Je vais commencer par mon directeur de thèse, Serge. Je tiens à vous remercier de m'avoir accueillie dans cette équipe et choyée durant ces 3 ans. Merci d'avoir toujours eu la patience de répondre à mes questions à chaque fois que je pointais la tête à la porte de votre bureau ou que je débarquais déboussolée par la venue d'un résultat que je ne comprenais pas ! Merci pour la passion que vous apportez à la Physique tous les jours, à votre positivité en toute situation et votre envie d'avancer, de creuser petit à petit les sujets inconnus... Merci aussi de m'avoir totalement intégrée à l'équipe et fait confiance pour partir en conférence à l'autre bout du monde chaque année présenter nos recherches. Que de beaux voyages, de belles rencontres, de belles balades et de beaux moments partagés... Les photos en témoignent ! Je ne suis pas prête d'oublier votre rythme effréné lors des randonnées en Argentine, votre appétit pour les côtes de bœuf à Bariloche ou les abats fris japonais ☺ ! J'espère que la coutume du sapin de Noël continuera à se faire, je viendrai vérifier... ! J'ai eu beaucoup de chance d'avoir un directeur de thèse comme vous, vous m'avez appris énormément de choses et pour tout cela, merci du fond du cœur.

Une personne très importante pour moi durant ces 3 ans que je tiens bien évidemment à remercier, c'est Richard. Mon "coloc" de bureau ☺. Mon co-directeur non officiel de thèse. Mon ami. Merci pour toute ton aide durant la thèse, tes conseils, et ton grand soutien notamment durant cette 3^{ème} année intense qui est passée à toute allure. Merci pour tes conseils toujours pertinents et toutes les corrections que tu as pris le temps de faire pour la rédaction du manuscrit. Je suis admirative de tout le travail que tu fais au quotidien et de ton application, que ce soit en recherche ou en enseignement. Nos discussions vont me manquer, que ce soit au niveau scientifique ou plus personnel, juste pour raconter notre week-end ou parler de choses plus importantes de la vie... Je pense que tu sais tout le bien que je pense de toi et je te souhaite vraiment le meilleur pour la suite !

Je tiens aussi à remercier les autres membres de mon équipe. Tout d'abord Li, sans qui je ne serais jamais venue faire mon stage de master dans l'équipe ! Merci Li et Jérôme pour les cours de physique que j'ai pu avoir avec vous et pour toutes nos riches discussions pendant la thèse. Un grand merci à mon cher collègue docteur Mingchao avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et échanger en anglais pendant ces 3 ans ! Merci Mingchao pour ta positive attitude, pour ta compagnie lors de nos périples en conférence, et pour tes qualités de photographe qui nous laisse de beaux souvenirs pour ces 3 années tous ensemble. Merci aussi à Guillaume pour sa disponibilité, son aide sur la manip, et pour toutes nos discussions sport, course, et ligaments croisés ! Merci également à Alain pour sa gentillesse à chaque

fois que je descendais à l'atelier mécanique, et pour sa volonté d'avoir résisté à manger mon pique-nique que je mettais quelques fois dans son frigo !

Je voudrais aussi remercier les membres de mon jury, Karine Béroff, Lamri Adoui, Christine Joblin, Georges Wlodarczak et Dany Davesne : merci d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit. J'adresse particulièrement de sincères remerciements à M.Y. sans qui je n'aurais pas le parcours scientifique que j'ai aujourd'hui. Merci d'avoir cru en moi et de m'avoir toujours motivée, que ça soit pour la physique statistique en master recherche, durant la dure année d'agrégation à Paris, ou bien tout au long de la thèse. Merci aussi d'avoir combattu contre mon équipe et moi lors du Tri-Marrant annuel de la fête des sports du personnel et de nous avoir permis de gagner 2 coupes ☺ !

Je remercie également les membres de mon laboratoire, l'ILM, au sein duquel j'ai effectué ma thèse. Je remercie particulièrement Abdul-Raman Allouche pour sa collaboration avec notre équipe, ses explications et ses précieux calculs. Merci également à Claude Lesage pour sa patience lors de nos retours de mission ! Merci à l'école doctorale PHAST de Lyon pour toutes les formations qu'elle nous a permis de faire ainsi que pour son soutien financier pendant ces 3 ans.

J'adresse mes sincères remerciements à nos collaborateurs du CIMAP à Caen, de l'IRAP à Toulouse, de l'IMP à Lanzhou et TMU à Tokyo avec un merci particulier à Naoko pour sa visite de plusieurs mois dans notre laboratoire. Merci encore à tous les physiciens que j'ai pu rencontrer dans les conférences françaises et internationales pour les moments de discussions, de partage et de festivités. Enfin, je tiens aussi à remercier l'ensemble de mes professeurs de Physique de lycée, de classe préparatoires et d'Université, qui ont su me passionner pour la Physique et son enseignement...avec un merci particulier à M. et Mme Denaro.

Un grand merci également à mes collègues théoriciens de l'ILM et de l'IPNL toujours présents pour parler Physique ou faire la fête ! Merci à mon petit blob pour ton soutien depuis le master et pour m'avoir initiée pédagogiquement au langage C avec ton fameux "jeu stupide" ! Merci à Robin pour m'avoir aidée à amadouer l'algorithme de Levenberg Marquardt et merci à P.A de m'avoir fait aimer LaTeX ! Enfin merci Max et Loulou pour les folles soirées que l'on a pu faire !

Je termine en remerciant infiniment ma famille et mes amis, pour leur soutien depuis des années. Merci pour vous être déplacés en si grand nombre le jour de ma soutenance, j'ai été très touchée ! Papa, Maman, je ne vous remercierai jamais assez de m'avoir toujours encouragée dans mes études, poussée à la réussite, et surtout de m'avoir laissé le choix de faire ce que j'aime. Ma puce, la science n'est pas notre point commun principal, mais merci mille fois pour tes encouragements et ta présence tout simplement ! Une pensée pour mes 4 grand-parents et particulièrement pour Papy René et Mamie Jeanne qui nous ont quitté et qui m'ont toujours vue un livre à la main. Merci Marynou pour ton soutien sans faille... Misstouflette, merci d'être là et d'avoir partagé un "pique-nique papotage" chaque jeudi 12h30, été comme hiver ! Thibaut, Lulu, Cécé, amis de C.V et de Montrouge, vous êtes loin mais votre soutien m'est toujours précieux. Loïc, un énorme merci à toi... pour ton sourire au quotidien et pour tes encouragements dans tout ce que j'entreprends depuis plusieurs années

maintenant...(et merci d'avoir subi mes répétitions d'exposés des dizaines de fois à la maison sans jamais râler!☺)

Pour toutes ces personnes et bien d'autres encore qui m'ont accompagnée durant toutes ces années d'études et qui jouent un rôle important dans ma vie :

MERCI.

Résumé

L'étude des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAH) a connu un intérêt croissant depuis une trentaine d'années : leur possible présence dans le milieu interstellaire expliquerait l'observation des bandes d'émission IR encore non attribuées. Les études en laboratoire des mécanismes de refroidissement de molécules isolées sont alors primordiales pour accroître les connaissances actuelles sur les mécanismes de création et de destruction de ces molécules dans diverses régions de l'espace. Le développement dès les années 1990 de dispositifs de piégeage entièrement électrostatiques a permis une avancée considérable sur la compréhension de la dynamique de relaxation sur des temps longs, de la nanoseconde à quelques secondes, de petites et de grosses molécules comme les PAH.

Dans ce travail de thèse, la dynamique de refroidissement du cation naphtalène $C_{10}H_8^+$, la plus petite molécule de la famille des PAH, est étudiée dans un anneau de stockage électrostatique, le Mini-Ring. Plus particulièrement, les processus de refroidissement par dissociation et par émission de photons sont les deux voies de relaxation principales du cation naphtalène considérées dans cette thèse.

Les molécules de naphtalène sont ionisées dans une source à résonance cyclotronique (ECR), accélérées à 12 keV puis injectées et stockées pendant plusieurs millisecondes dans le Mini-Ring. La distribution en énergie interne des ions stockés est sondée en induisant la photo-dissociation d'une fraction des ions par une excitation laser à la longueur d'onde 532 nm. La dynamique de refroidissement des cations photo-excités est observée en mesurant en fonction du temps le nombre de neutres émis par dissociation. La courbe de déclin du signal de neutres est directement reliée à la distribution en énergie interne des ions à l'instant de l'excitation laser. Cette distribution en énergie interne peut alors être déterminée à différents temps de stockage en analysant les courbes de déclin à l'aide d'un programme numérique développé pendant la thèse.

L'évolution temporelle de la distribution met en évidence un processus de refroidissement rapide caractérisé par un taux de refroidissement compris entre 70 et 90 s^{-1} pour des énergies internes de 5.9 et 6.8 eV. Ce refroidissement rapide ne peut être expliqué par l'émission de photons infrarouges. Il est attribué à la "fluorescence de Poincaré" caractérisée par un processus de conversion interne inverse suivie de l'émission d'un photon dans le domaine du visible. Cette fluorescence de Poincaré ou fluorescence récurrente a été prédite il y a plus de 20 ans mais n'a jamais été mesurée directement à ce jour. Les taux de refroidissement mesurés lors de ce travail de thèse apportent une évidence indirecte de ce processus.

Mots-clés : PAH, naphtalène, dissociation, refroidissement radiatif, fluorescence de Poincaré, distribution en énergie interne, anneau de stockage.

Abstract

Cooling dynamics of naphthalene cations studied in an electrostatic storage ring

The study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) has been of increasing interest during the last thirty years: their possible presence in the interstellar medium is commonly invoked to explain the observation of still unassigned IR emission bands. Laboratory studies of cold isolated molecules are then essential to increase the current knowledge about the creation and destruction mechanisms of these molecules in various regions of space. Since the 1990s, the development of fully electrostatic storage devices has led to substantial progress in understanding the relaxation dynamics over a long time range, from nanoseconds to seconds, for small and large molecules such as PAH.

In this thesis, the cooling dynamics of the naphthalene cations $C_{10}H_8^+$, the smallest molecule of the PAH family, is studied in an electrostatic storage ring, the Mini-Ring. Particularly, we consider the two main cooling processes for naphthalene cation, the dissociation and photon emission.

Naphthalene molecules are ionized in an electron cyclotron resonance source (ECR), accelerated to 12 keV and then injected and stored in the Mini-Ring for several milliseconds. The internal energy distribution of the stored ions is probed by laser induced dissociation using an excitation wavelength at 532 nm. The cooling dynamics of the photo-excited cations is observed by measuring the number of emitted neutrals as a function of time. The decay curve of the neutral signal is directly related to the internal energy distribution of the ions at the excitation time. This internal energy distribution can then be determined at various storage times by analyzing the decay curves using a code developed during this thesis.

The time evolution of the internal energy distribution shows a fast cooling process characterized by a cooling rate increasing from 70 to 90 s^{-1} for internal energies from 5.9 to 6.8 eV. This fast cooling process can't be explained by infrared photons emission. It is attributed to the "Poincaré fluorescence" which involves an inverse internal conversion process followed by the emission of a visible photon. This fluorescence from thermally excited electron or recurrent fluorescence was predicted more than 20 years ago, but has never been measured directly up to now. The measured cooling rates in this thesis provide indirect evidence of this process.

Key words: PAH, naphthalene, dissociation, radiative cooling, recurrent fluorescence, internal energy distribution, storage ring.

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte de recherche	5
1.1 Généralités sur les PAH	6
1.1.1 Définition et caractéristiques structurales	6
1.1.2 Présence des PAH dans notre environnement et toxicité	7
1.1.3 La présence des PAH dans le milieu interstellaire	7
1.1.3.1 Généralités sur le milieu interstellaire	7
1.1.3.2 Les bandes UIR	8
1.1.4 Le plus petit des PAH, le naphthalène	9
1.1.4.1 Présentation	9
1.1.4.2 Caractéristiques spectroscopiques	10
1.2 L'origine du Mini-Ring	12
1.2.1 Le contexte physico-historique	12
1.2.1.1 Pourquoi piéger des particules	12
1.2.1.2 Comment piéger des particules : champ magnétique et/ou champ électrique	12
1.2.1.3 Du stockage magnétique au stockage électrostatique . . .	13
1.2.2 Les systèmes de stockage entièrement électrostatiques	14
1.2.2.1 Les anneaux de stockage électrostatiques : ESR	14
1.2.2.2 Les trappes à ions électrostatiques :EIBT	18
1.2.3 Les particularités du Mini-Ring	24
2 Refroidissement des PAH	27
2.1 Désexcitation d'une molécule isolée	28
2.1.1 Transitions non radiatives	29
2.1.1.1 La Conversion Interne : IC	29
2.1.1.2 Le Croisement Inter-Système : ISC	29
2.1.1.3 Redistribution Intramoléculaire de l'énergie Vibrationnelle : IVR	30

2.1.1.4	La Conversion Interne Inverse IIC	30
2.1.2	Transitions radiatives	31
2.1.2.1	Fluorescence et phosphorescence directes	31
2.1.2.2	Fluorescence de Poincaré	32
2.1.2.3	Évolution de k_{Elec} en fonction de l'énergie interne pour le naphtalène	34
2.1.2.4	Le refroidissement radiatif IR	35
2.1.3	Le refroidissement par dissociation	36
2.1.3.1	Les différents types de dissociation	37
2.1.3.2	Le taux de dissociation	38
2.1.3.3	Dissociation des PAH	42
2.2	Refroidissement d'un ensemble de molécules	47
2.2.1	Dissociation d'un ensemble d'ions de distribution large en énergie interne	47
2.2.1.1	Évolution de la courbe de déclin suivant une loi de puis- sance t^{-1}	47
2.2.1.2	Écart à la loi en t^{-1}	49
2.2.2	Exemple de refroidissement dans la littérature	51
2.2.2.1	Compétition entre la dissociation et le refroidissement radiatif	51
2.2.2.2	Mise en évidence de l'influence du refroidissement radiatif IR	53
2.2.2.3	Compétition entre le refroidissement radiatif par fluores- cence et le détachement électronique	54
2.2.3	Évolution temporelle de la distribution en énergie interne des ions au cours du refroidissement	55
2.2.3.1	Influence du refroidissement par dissociation	55
2.2.3.2	Refroidissement radiatif d'un ensemble de molécules	56
3	Dispositif expérimental pour l'expérience Mini-Ring	61
3.1	L'ionisation des molécules, la sélection et l'injection	63
3.1.1	L'aimant de sélection	64
3.1.2	Injection et stockage des ions dans le Mini-Ring	66
3.1.3	Optique d'injection	67
3.2	Le stockage des ions	67
3.2.1	Les éléments constitutifs du Mini-Ring	67
3.2.2	Trajectoire des ions dans l'anneau	69
3.2.3	Ajustement des paramètres de stockage	71
3.3	La détection des neutres	72
3.3.1	Le détecteur sensible en temps et en position : PSD	72
3.3.1.1	Détection spatiale des neutres	72
3.3.1.2	Détection temporelle des neutres	73
3.3.1.3	Efficacité de détection	74
3.3.1.4	Efficacité de collection	75
3.3.2	Le channeltron	76
3.4	L'excitation Laser	76
3.4.1	Description du dispositif	77

3.4.2	Caractéristiques du pulse laser	79
3.4.3	Mesure du profil du faisceau d'ions par superposition avec le faisceau laser	81
3.5	Le système d'acquisition	83
4	Traitement et analyse des données expérimentales	87
4.1	Analyse en position : photodissociation aux temps courts	88
4.1.1	Comparaison de 4 PAH	88
4.1.2	Cas des fragments du cation pyrène	91
4.2	Analyse temporelle	92
4.2.1	Les courbes de déclin : données brutes	93
4.2.2	Premières corrections : élimination des neutres émis par collisions sur le gaz résiduel	95
4.2.3	Corrections avancées pour les spectres à multiexcitations laser . . .	96
4.2.3.1	Déformation du paquet d'ions	97
4.2.3.2	Recouvrement du paquet d'ions et du faisceau laser . . .	99
4.2.3.3	Spectre de référence	99
4.2.4	Analyse des décroissances : facteur de décroissance alpha	100
4.2.5	Notion de fenêtre d'observation et forme de la distribution en énergie	103
4.2.5.1	Fenêtre d'observation en énergie	103
4.2.5.2	Lien entre fenêtre en énergie et longueur d'onde d'excitation	105
4.2.5.3	Hypothèses sur la forme de la distribution en énergie interne	106
4.3	Développement d'un programme d'analyse numérique en C	108
4.3.1	Principe du programme	108
4.3.2	Modélisation de la courbe de déclin des neutres émis par une population d'ions	108
4.3.2.1	Discretisation de l'énergie et du temps	108
4.3.2.2	Équation bilan	109
4.3.2.3	Évolution de la distribution en énergie au cours du temps	110
4.3.2.4	Comparaison avec l'expérience	111
4.3.3	Recherche du meilleur ajustement : algorithme de Levenberg-Marquardt	113
4.3.4	Influence de la dissociation et du refroidissement radiatif sur une distribution en énergie de forme simple : delta de Dirac	114
4.3.5	Choix du pas en temps optimal	115
5	Résultats et interprétations sur le refroidissement du cation naphthalène	117
5.1	Dissociation du cation naphthalène	118
5.1.1	Estimation du pourcentage d'ions se dissociant spontanément dans l'anneau	118
5.1.2	Estimation du nombre de cations naphthalène dans un paquet stocké dans l'anneau.	119
5.1.3	Estimation des sections efficaces de collision et de photo-dissociation	120
5.1.4	Simulation d'un taux de dissociation	122
5.2	Résultats sur le réchauffage des ions et l'absorption multiphoton	124
5.2.1	Hypothèse sur l'absence de réchauffage des ions	124
5.2.2	Hypothèse d'absorption à un photon	127

5.3	Résultats sur l'évolution de la distribution en énergie des cations dans l'anneau	129
5.3.1	Évolution de la distribution en énergie des cations naphthalène . . .	129
5.3.2	Résultats sur le refroidissement des cations $C_{10}H_8^+$	134
5.3.2.1	Mesure du décalage en énergie et du taux de dépeuplement $k_m^{pop}(E)$	134
5.3.2.2	Contribution du refroidissement IR	136
5.3.2.3	Refroidissement par fluorescence	138
Conclusion		143
Annexe		147
Bibliographie		151

Introduction

Le piégeage de particules neutres et chargées a été une avancée spectaculaire dans le domaine de la physique du XX^e siècle. Depuis le prix Nobel de W. Paul en 1989 pour le développement de la trappe à ions qui porte son nom, de nombreux progrès technologiques ont vu le jour et des dispositifs entièrement électrostatiques comme le premier anneau ELISA [1] au Danemark ont montré leurs performances sur l'étude des processus de relaxation des molécules. Le développement du Mini-Ring à Lyon depuis une dizaine d'années s'inscrit dans la dynamique actuelle des dispositifs de piégeage électrostatiques. Très compact, il mesure environ 50 cm de long par 20 cm de large et comprend seulement 6 éléments électrostatiques pour guider le faisceau d'ions : c'est le plus petit anneau de stockage électrostatique existant à ce jour. Cette petite taille a l'avantage de permettre l'étude des processus de relaxation des molécules sur des temps longs, de l'ordre de la seconde. A ce jour, de nombreuses études sur les processus de relaxation concernent les molécules des milieux interstellaires. Ce type d'études a un intérêt essentiel pour l'astrophysique en raison des conditions d'isolement extrêmes dans ces milieux. En particulier, depuis une trentaine d'années, les astrophysiciens cherchent à identifier les molécules responsables de larges bandes d'émission IR à 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.2 et 12.7 μm , nommées bandes UIR (*Unidentified InfraRed*) et provenant des régions soumises au rayonnement ultraviolet des étoiles [2]. La famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAH), molécules constituées de cycles benzéniques accolés, a été proposée pour rendre compte de ces bandes UIR [3,4]. L'étude de la stabilité des PAH excités électroniquement pourrait permettre d'estimer la durée de vie et la distribution en taille de ces espèces dans les milieux interstellaires. Il y a plus de vingt ans, Léger *et al.* [5] prédisent également une nouvelle voie de refroidissement pour les grosses molécules isolées, comme les PAH dans le milieu interstellaire : après l'absorption d'un photon UV, un processus de conversion interne pourrait avoir lieu suivi d'une émission de photon par fluorescence de l'état excité. Ce processus est nommé fluorescence récurrente ou fluorescence de Poincaré. L'isolation des PAH dans le Mini-Ring peut être un moyen pour mettre en évidence cette fluorescence retardée.

Dans ce travail de thèse, je me suis intéressée au refroidissement de la plus petite molécule de la famille des PAH, le naphthalène C_{10}H_8 , appelé aussi naphthaline ou camphre de goudron. Le refroidissement du cation naphthalène est caractérisé par une diminution de son énergie

interne, principalement due à trois processus : l'ionisation, la dissociation et l'émission de photons. La perte d'un électron par un cation est un processus nécessitant plus d'énergie que la dissociation (13.5 eV contre 9-10 eV pour le cation naphthalène), donc nous négligerons en première approximation le refroidissement par ionisation du $C_{10}H_8^+$. Le refroidissement par dissociation est caractérisé par la perte d'une ou plusieurs particules neutres : dans le cas du cation naphthalène et de la majorité des PAH, la perte de H et d'une molécule C_2H_2 sont les deux voies de fragmentation majoritaires. Dans cette thèse on s'intéresse plus particulièrement aux processus de dissociation retardés jusqu'à plusieurs microsecondes. Le processus de relaxation par émission de photons intervient suite à des transitions vibrationnelles (refroidissement radiatif IR) ou électroniques (fluorescence). La dissociation et le refroidissement radiatif sont en compétition suivant l'énergie interne de la molécule, et le travail présenté dans cette thèse va permettre de mieux comprendre l'influence de chaque processus sur le refroidissement des cations naphthalène.

Le premier chapitre de la thèse définit le contexte de l'étude en deux parties. Une première partie présente la famille des PAH. Ces molécules créées naturellement lors de la formation du charbon et du pétrole, sont présentes sur Terre dans notre environnement quotidien et sont fortement surveillées à cause de leurs effets mutagènes et cancérigènes [6]. Leur présence dans les milieux interstellaires pour expliquer l'émission dans les bandes UIR est aussi discutée. Afin d'étudier la stabilité de ces molécules sur des temps longs, il est nécessaire de les stocker. La deuxième partie de ce chapitre introduit alors les différents dispositifs de piégeage électrostatiques, c'est-à-dire les anneaux de stockage électrostatiques (ESR) et les trappes à ions électrostatiques (EIBT), dans le but de comprendre le développement du Mini-Ring et ses particularités par rapport aux autres dispositifs existants.

Le deuxième chapitre est consacré aux mécanismes de refroidissement des PAH et du cation naphthalène. Les processus internes de désexcitation par dissociation et émission de photons sont introduits dans un premier temps dans le cas d'une molécule isolée. Le refroidissement d'un ensemble de molécules est abordé dans un deuxième temps : nous verrons que la courbe de déclin du nombre de neutres émis suite à la dissociation des ions stockés peut être ajustée avec une loi de puissance en $t^{-\alpha}$. Le facteur de décroissance α sera relié à la distribution en énergie interne des ions. Nous présenterons aussi l'influence de la dissociation et du refroidissement radiatif sur l'évolution temporelle de la distribution en énergie interne d'un ensemble de cations stockés. Enfin, nous introduirons les grandeurs caractéristiques du refroidissement d'un ensemble de molécules, les taux de refroidissement IR $\eta_{IR}(E)$ et électronique $\eta_{Elec}(E)$ exprimés en s^{-1} et dépendant de l'énergie interne des molécules.

Dans le troisième chapitre, le dispositif expérimental Mini-Ring est présenté. Les molécules de naphthalène sont ionisées dans une source à résonance cyclotronique (ECR) et les ions sont accélérés avec une énergie cinétique de 12 keV. Un hacheur permet la formation de paquets d'ions de longueur temporelle typique 1 μs , qui sont ensuite envoyés dans l'anneau Mini-Ring pour être stockés durant plusieurs millisecondes. Afin de sonder la distribution en énergie interne des ions à différents temps de stockage, des pulses laser de quelques nanosecondes et de longueur d'onde 532 nm sont envoyés pour exciter les ions stockés et induire leur photo-dissociation. Les neutres émis peuvent être détectés par un détecteur sensible en temps et en position (PSD) ou par un channeltron. Le système d'acquisition sera présenté dans la dernière partie du chapitre.

Le traitement des données expérimentales est présenté avec une première analyse dans le quatrième chapitre. Nous verrons dans une première partie que l'analyse de l'image caractérisant la distribution spatiale des neutres sur le PSD nous apporte des informations qualitatives sur la dissociation aux temps courts des PAH en fonction de leur structure. Dans une deuxième partie, le protocole pour obtenir les courbes de déclin à partir des spectres expérimentaux sera présenté. Les corrections à effectuer pour s'affranchir des contraintes expérimentales comme les collisions sur le gaz résiduel et de la déformation du paquet d'ions au cours du temps sont détaillées. La notion de fenêtre d'observation en énergie résultant des contraintes expérimentales de détection sera introduite : la connaissance de cette fenêtre se révèle essentielle pour le choix du photon d'excitation. Une première analyse des courbes de déclin est réalisée en utilisant le facteur de décroissance α . Cette analyse est une première approche qui permet à l'aide d'un seul paramètre d'obtenir des informations sur l'évolution temporelle de la distribution en énergie, mais ne donne aucune précision sur la forme de cette distribution. Afin d'aller plus loin dans l'analyse, un programme numérique en C a été développé pour analyser quantitativement les courbes de déclin et en déduire les distributions en énergie interne les plus probables des ions dans l'anneau. Ce programme sera présenté dans la dernière partie du chapitre.

Le chapitre 5 rassemble les résultats et interprétations sur le refroidissement des cations naphthalène obtenus pendant la thèse. La mesure du pourcentage d'ions se dissociant spontanément dans l'anneau au cours du temps suite à leur excitation dans la source ECR, nous mènera à l'estimation d'un taux de dissociation pour la perte de C_2H_2 du cation naphthalène. Suite à plusieurs expériences tests, nous discuterons les hypothèses utilisées dans l'analyse des données, c'est-à-dire que la probabilité de réchauffage des ions est négligeable lors de plusieurs excitations laser dans le même cycle de stockage, et que l'influence de l'absorption multiphoton est très faible. Les résultats des analyses numériques des courbes de déclin sont ensuite présentés pour des cations $C_{10}H_8^+$ stockés pendant 5 ms et photo-excités au bout d'un temps $t_{\text{laser}} = 1.5, 2.5, 3.5$ et 4.5 ms de stockage. La distribution en énergie interne la plus probable obtenue aux différents t_{laser} est estimée et le décalage de cette distribution vers les basses énergies au cours du temps signe le refroidissement des cations. Ce refroidissement sera quantifié par la mesure de taux de dépeuplement des ions à l'énergie E , $k_m^{\text{pop}}(E)$ et de taux de refroidissement $\eta(E)$, qui mettront en évidence pour les cations naphthalène la présence d'un refroidissement radiatif rapide par fluorescence électronique.

Contexte de recherche

Sommaire

1.1 Généralités sur les PAH	6
1.1.1 Définition et caractéristiques structurales	6
1.1.2 Présence des PAH dans notre environnement et toxicité	7
1.1.3 La présence des PAH dans le milieu interstellaire	7
1.1.4 Le plus petit des PAH, le naphthalène	9
1.2 L'origine du Mini-Ring	12
1.2.1 Le contexte physico-historique	12
1.2.2 Les systèmes de stockage entièrement électrostatiques	14
1.2.3 Les particularités du Mini-Ring	24

Ce premier chapitre a pour objectif de situer nos travaux de recherche dans le contexte actuel. Nous commençons par présenter les molécules qui sont au cœur de notre travail, à savoir les PAH (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). Cette famille de molécules présente dans notre environnement quotidien est fortement surveillée à cause de sa toxicité. Par ailleurs, les PAH sont également l'objet de nombreuses études en astrophysique depuis qu'ils ont été considérés comme candidats potentiels de l'émission de bandes dans l'infrarouge (IR) entre 3 et 13 μm encore non attribuées (bandes UIR). L'intérêt de nos recherches sur ces molécules très étudiées a été d'approfondir les connaissances sur leur stabilité. Pour étudier la stabilité de ces molécules sur des temps longs, de l'ordre de plusieurs dizaines de millisecondes, nous avons eu recours à une technique de piégeage de particules. La deuxième partie de ce chapitre est donc consacrée aux différentes techniques de piégeage existantes et plus particulièrement à l'anneau de stockage entièrement électrostatique avec lequel nous travaillons, le Mini-Ring, qui est le résultat d'avancées technologiques considérables.

1.1 Généralités sur les PAH

1.1.1 Définition et caractéristiques structurales

Les PAH sont des composés aromatiques constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène et comprenant au moins deux cycles benzéniques. Ils respectent dans le cas général la règle de Hückel : une molécule est dite aromatique si elle est constituée de p cycles plans où la délocalisation électronique concerne $4p + 2$ électrons. Le pyrène $C_{16}H_{10}$ et le coronène $C_{24}H_{12}$ sont des exceptions à la règle de Hückel et appartiennent à la famille des PAH. Les PAH sont divisés en deux groupes suivant la compacité de leur structure : si au moins un atome de carbone de la molécule appartient à 3 cycles, le PAH est dit *péricondensé*, sinon il est *catacondensé*. Des exemples de PAH catacondensés et péricondensés sont représentés en formule topologique sur la figure 1.1.

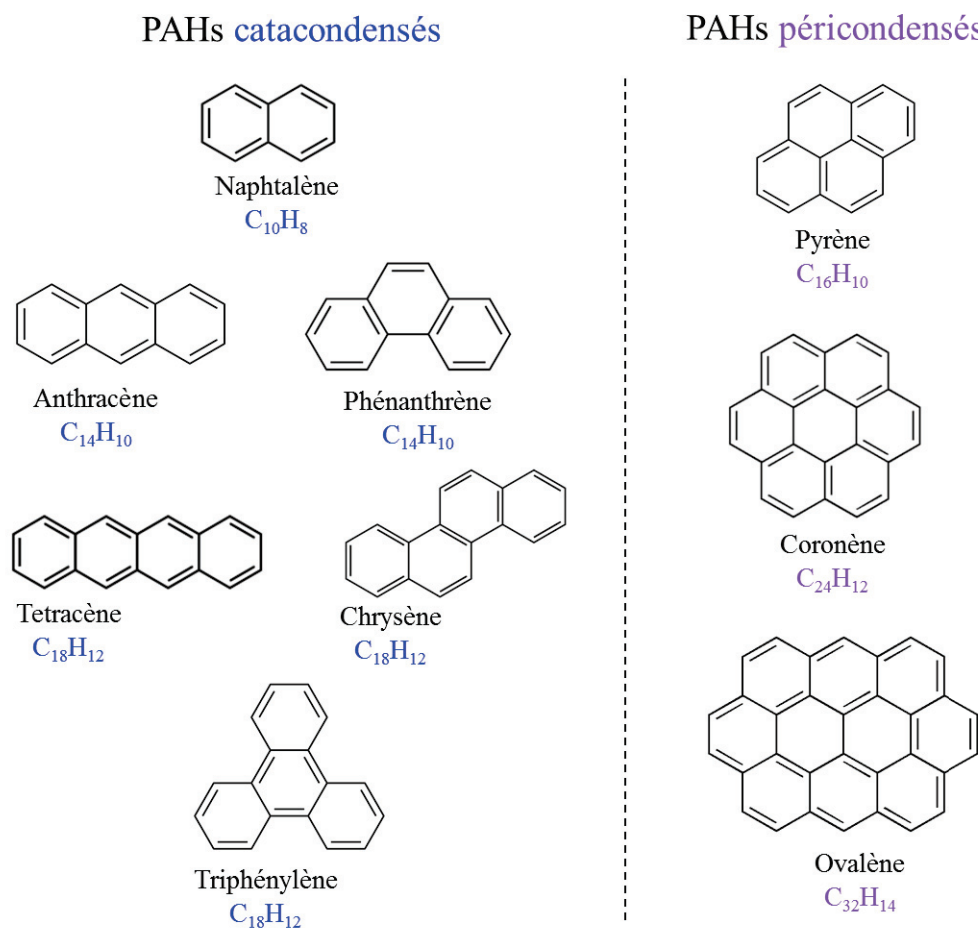


FIGURE 1.1 : Structure de quelques PAH séparés en deux catégories : les PAH catacondensés et les PAH péricondensés. Les atomes d'hydrogènes localisés sur la périphérie des cycles ne sont pas représentés dans les formules topologiques.

1.1.2 Présence des PAH dans notre environnement et toxicité

Les PAH proviennent principalement de phénomènes naturels comme la pyrolyse de la matière organique, la formation géologique des combustions fossiles comme le charbon et le pétrole (on les appelle alors PAH pétrogéniques), et les processus de combustion naturelle incomplète comme les feux de forêts et les volcans (ce sont les PAH pyrogéniques). Dans notre environnement, les sources de PAH sont essentiellement anthropiques et proviennent de 3 secteurs différents : le secteur industriel (industries pétrochimiques, sidérurgie, fabrication de pneus...), le secteur domestique (chauffage au gaz naturel, GPL, bois, charbon, tabagisme, barbecues) et le secteur des transports (voitures, avions, trains et bateaux).

La variété des sources de PAH est à l'origine d'une présence importante de ces molécules dans notre environnement, que ce soit dans l'air ambiant, dans les eaux, dans les sols ou dans notre alimentation. Cette omniprésence est un problème car les PAH font partie des Polluants Organiques Persistants (POP). Tout d'abord leur toxicité est préoccupante [6] (rapport INERIS, *Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques*), et les risques les plus importants sont leurs effets mutagènes et cancérogènes. Ensuite ils sont persistants dans notre environnement : leur biodégradation dans les sols peut prendre plusieurs dizaines d'années. De plus, du fait de leur caractère lipophile, les PAH sont facilement transférés au sein des réserves lipidiques des organismes et dans les membranes cellulaires. Enfin, à cause de leurs propriétés de persistance et de bio-accumulation, ces composés assez volatiles se déplacent facilement sur de longues distances et contaminent des milieux éloignés.

Les molécules de PAH sont quotidiennement présentes dans notre environnement, et nous allons voir que leur présence est aussi probable dans le milieu interstellaire.

1.1.3 La présence des PAH dans le milieu interstellaire

1.1.3.1 Généralités sur le milieu interstellaire

Le milieu interstellaire (MIS) désigne comme son nom l'indique la matière qui remplit l'espace entre les étoiles ; il représente environ 10% de la masse d'une galaxie. Le MIS est constitué d'environ 99% de gaz (90% d'hydrogène, 10% d'hélium et quelques traces de métaux) et 1% de poussières ou grains de dimensions inférieures au micromètre et composés principalement de carbone, oxygène, silicium et fer. Environ 170 molécules ont été identifiées grâce à leur spectre de rotation (longueur d'onde du millimètre), rotation-vibration (IR) ou électronique (UV-visible) : des petites molécules comme H_2 , H_2O , des espèces contenant des chaînes carbonées, des molécules organiques comme les alcools et aldéhydes, des petites molécules cycliques, des ions, des radicaux et des espèces très stables comme les fullerènes (C_{60} , C_{70}). Un tableau complet des molécules identifiées à ce jour dans le MIS a été réalisé par Tielens dans la revue récente "The molecular universe" [7]. Les processus d'évolution des particules du MIS sont contraintes par le rayonnement électromagnétique (provenant des étoiles et des poussières), les rayonnements cosmiques (ions énergétiques, essentiellement l'hydrogène et l'hélium) et les collisions gaz-grains (gaz : atomes, radicaux, molécules). C'est l'interaction rayonnement électromagnétique-matière qui nous permet d'analyser indirecte-

ment la matière du milieu interstellaire : comme nous ne pouvons pas directement observer et analyser un échantillon de cette matière, nous utilisons leur signature spectrale.

1.1.3.2 Les bandes UIR

C'est à partir de la fin des années 60 que les premiers spectres IR d'objets interstellaires ont été enregistrés, comme par exemple celui de la nébuleuse NGC 7027 [2,8]. La diversité des spectres réalisés a permis de mettre en évidence de larges bandes communes caractéristiques à 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.2 et 12.7 μm . La figure 1.2 extraite de la revue de Tielens [7] présente les spectres d'émission IR de la nébuleuse planétaire NGC 7027 (spectre du haut) et de la Barre d'Orion (spectre du bas), où les bandes caractéristiques se situent aux mêmes longueurs d'onde.

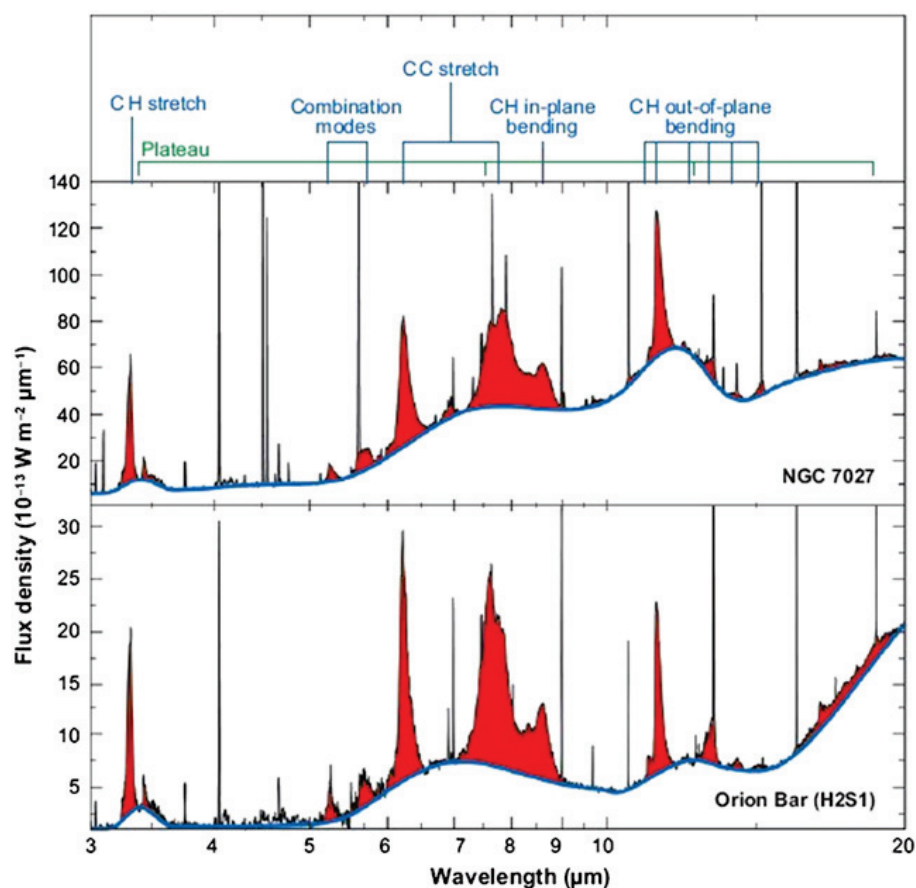


FIGURE 1.2 : Spectre d'émission IR de la nébuleuse planétaire NGC 7027 (spectre du haut) et de la Barre d'Orion (spectre du bas) [7]. L'identification de ces bandes avec les modes de vibration des PAH sont inscrits en haut de la figure.

De nombreuses études ont été réalisées pour tenter d'identifier les molécules responsables de ces émissions IR nommées bandes UIR (*Unidentified InfraRed*), qui sont certainement des composants essentiels du milieu interstellaire. Willner *et al.* rassemblent dans leur article en 1979 [2] de multiples propositions de molécules à l'origine des UIR bandes : carbonates, CH^+ , HeH^+ , HO , CH_4 , H_2O ... En 1981 Duley *et al.* [9] observent qu'une partie des fréquences

des bandes UIR sont caractéristiques de molécules aromatiques contenant des liaisons C-C et C-H. Quelques années plus tard, Léger et Puget avec la modélisation de l'émission IR du coronène $C_{24}H_{12}$ chauffé à 600 K [3] et Allamandola *et al.* avec la modélisation sur le chrysène excité $C_{18}H_{12}$ [4] attribuent les bandes d'émissions IR aux modes de vibration caractéristiques des PAH : les bandes UIR deviennent AIB, *Aromatic IR Bands*, et cette attribution constitue *l'hypothèse PAH*. Depuis 30 ans, cette hypothèse a fortement stimulé l'intérêt de la communauté astrophysique dans le but de mieux connaître la structure chimique de ces composés dans le MIS. De multiples études ont été réalisées sur les structures et la stabilité des PAH : selon ces études, seuls les PAH de plus de 50 atomes de carbone pourraient survivre aux champs de radiation UV présents dans le MIS [10]. En étudiant la photostabilité d'une série de PAH, les résultats de Jochims *et al.* [11] indiquent que les PAH neutres ou monochargés avec un nombre d'atomes de carbone inférieur à 30-40 vont se dissocier plutôt que de se refroidir par émission IR. Pour l'instant, aucun PAH particulier n'a pu clairement être identifié dans le MIS et seule une identification collective a été proposée. Des modèles alternatifs sont proposés, comme celui de Kwok *et al.* [12] dans lequel les molécules sources des bandes UIR seraient plutôt des solides carbonés amorphes avec un mélange de structures aromatiques et aliphatiques. L'attribution des AIB est aujourd'hui un débat non résolu, et nous ne chercherons pas ici à le clore. L'intérêt grandissant pour les PAH a induit beaucoup d'études sur les propriétés de ces molécules et c'est dans cette dynamique que se situe notre travail.

L'intérêt de nos recherches est d'améliorer les connaissances sur la stabilité des PAH, en s'intéressant aux phénomènes de dissociation et d'émission de photons de longueur d'onde IR et UV-visible. Pour des raisons de simplicité nous avons commencé à étudier les petits PAH, et l'objet de cette thèse est la plus petite molécule de la famille des PAH, le naphthalène.

1.1.4 Le plus petit des PAH, le naphthalène

1.1.4.1 Présentation

Le naphthalène est aussi connu sous le nom de naphthaline ou camphre de goudron. Cette molécule solide dans les conditions normales de température et de pression ($T=25\text{ °C}$ et $P=1\text{ bar}$) de masse molaire $M \approx 128.2\text{ g/mol}$, est composée de 10 atomes de carbone et de 8 atomes d'hydrogène ; sa structure est présentée dans la figure 1.1. Son odeur est facilement perçue par l'odorat humain, et son inhalation, ingestion ou exposition cutanée peut entraîner des irritations et problèmes de santé comme la tachycardie, l'anémie et l'insuffisance rénale. Le naphthalène est classé dans les substances cancérigènes possibles mais les informations à ce jour ne permettent pas une évaluation satisfaisante. Des billes de naphthalène cristallisé étaient autrefois utilisées comme insecticide et particulièrement comme antimites. Les risques liés à la toxicité de cette molécule impliquent qu'aujourd'hui l'utilisation de cette molécule est plus encadrée et le naphthalène est principalement utilisé comme intermédiaire chimique dans la fabrication des plastifiants, résines, teintures et répulsifs.

1.1.4.2 Caractéristiques spectroscopiques

Les caractéristiques spectroscopiques dans l'UV, le visible et le proche-IR des PAH neutres et ionisés ont fait l'objet de nombreuses études. Ces informations sont importantes car expérimentalement nous avons besoin d'exciter le cation naphthalène, et comme nous le verrons dans la partie 3.4 du chapitre 3, le choix de la longueur d'onde des photons à utiliser est essentiel. L'étude des PAH en matrices de gaz rare est un outil puissant qui permet non seulement de simuler les basses températures (4-15 K) et les conditions d'isolation de l'espace, mais permet aussi l'étude de grosses molécules réactives et non volatiles. Parmi les gaz rares couramment utilisés comme matrice (Ne, Ar, Kr et Xe), le néon fournit les meilleures conditions pour l'obtention d'un spectre ionique quasiment non perturbé. Le

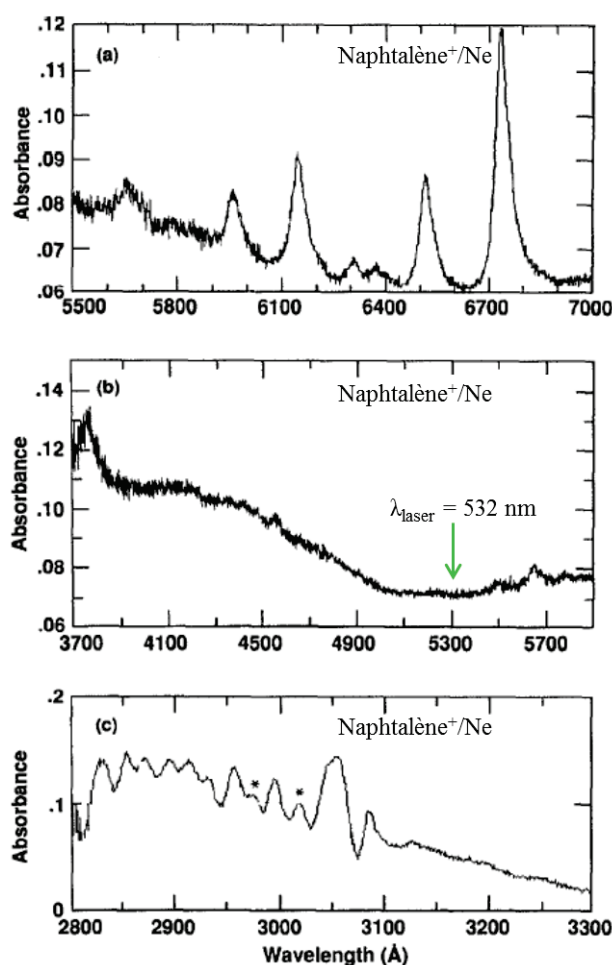


FIGURE 1.3 : Spectre d'absorption du cation naphthalène isolé en matrice de néon (naphthalène/néon = 1/600, taux de dépôt = 10 mmol/h, d'après [13]. a) : 150 min de dépôt, 75 min d'irradiation UV. b) : 150 min de dépôt, 60 min d'irradiation UV. c) : 120 min de dépôt, 90 min d'irradiation UV. *Bandes d'absorption du naphthalène neutre restant.

spectre d'absorption du cation naphthalène en fonction de la longueur d'onde du photon, mesuré par Salama *et al.* [13] est présenté figure 1.3. Le cation naphthalène est formé par photo-ionisation du naphthalène neutre isolé en matrice et le spectre d'absorption est enregistré de 280 à 700 nm. Le pic le plus important se trouve à $674.1 \pm 0.3 \text{ nm}$ et est caractéristique de

l'absorption dans le deuxième état électronique excité D_2 (nommé 1^2B_{2g} sur la figure 1.4). Comme nous le verrons dans la partie 3.4 du chapitre 3, un faisceau laser est utilisé dans nos expériences pour exciter les cations naphthalène. La longueur d'onde utilisée (532 nm) est indiquée sur la figure 1.3 : elle correspond à une zone où l'absorption est relativement constante.

A partir des spectres d'absorption, Bally *et al.* [14] présentent une analyse de la structure électronique du cation naphthalène jusqu'à 6 eV. La figure 1.4 représente les énergies des états électroniques du cation naphthalène qui sont des doublets D_n avec $n \geq 0$: les niveaux d'énergie en pointillés sont déduits des spectres d'absorption électroniques EAS (*Electronic Absorption Spectrum*) et ceux en traits noirs sont issus de calculs *ab initio*.

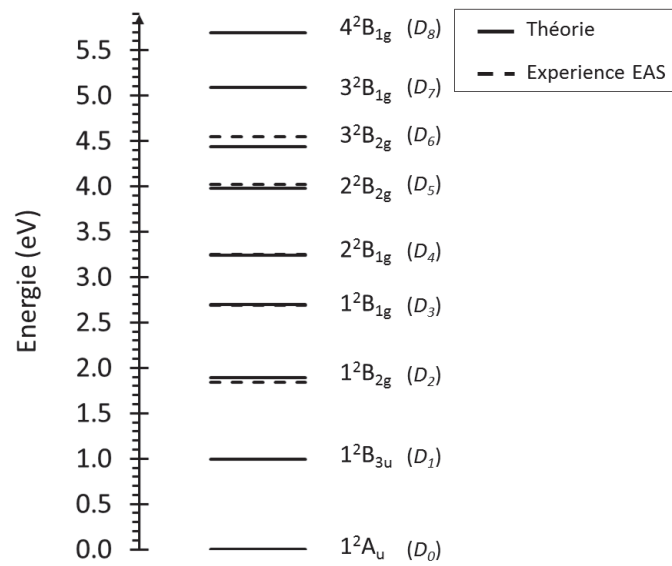


FIGURE 1.4 : Niveaux d'énergie électronique du cation naphthalène [14]. Traits noirs : énergies théoriques issues de calculs *ab initio*. Pointillés : valeurs expérimentales provenant du spectre d'absorption électronique du cation naphthalène (EAS).

La transition qui va nous intéresser pour l'étude du refroidissement du cation naphthalène est la transition $1^2B_{2g}(D_2) \rightarrow 1^2A_u(D_0)$, d'énergie proche de 2 eV. La transition $1^2B_{3u}(D_1) \rightarrow 1^2A_u(D_0)$ est interdite par la symétrie du système et ne sera pas considérée dans ce travail.

Les processus physiques caractéristiques de l'instabilité des molécules, comme la dissociation et l'émission de photons, ont une dynamique temporelle s'étendant sur plusieurs ordres de grandeur, de la picoseconde à la seconde. Dans ce travail de thèse nous nous intéressons aux processus de refroidissement lents, appelés aussi processus retardés. Il est donc nécessaire de piéger sur des temps longs les molécules que nous voulons étudier. Le Mini-Ring, qui est un anneau de stockage entièrement électrostatique développé par notre équipe, permet de piéger des ions en fonction de leur énergie cinétique et de leur charge sur des temps de l'ordre de la centaine de millisecondes. Pour bien comprendre sa conception et son adéquation avec nos recherches, nous allons présenter dans la partie suivante les principes généraux concernant

le stockage de particules et situer le Mini-Ring dans le contexte mondial du développement des dispositifs de piégeage électrostatiques.

1.2 L'origine du Mini-Ring

"I think it is a sad situation in all our chemistry that we are unable to suspend the constituents of matter free", aphorisme du philosophe physicien allemand Georg Christoph Lichtenberg il y a plus de deux cents ans. Depuis, de nombreux progrès techniques ont vu le jour et le piégeage de particules chargées et neutres a été une avancée spectaculaire dans le domaine de la physique. Le Mini-Ring est le fruit d'une histoire riche en développements qui débuta au $XX^{ème}$ siècle. Cette partie rappelle les raisons principales du piégeage de particules, les techniques physiques pour y arriver et présente les expériences qui ont été créés dans le monde pour stocker les particules, des dispositifs magnétiques au développement des appareils entièrement électrostatiques. Enfin, les raisons de la construction du Mini-Ring et ses avantages sont expliqués.

1.2.1 Le contexte physico-historique

1.2.1.1 Pourquoi piéger des particules

Il y a plusieurs raisons à vouloir confiner des particules, la raison principale étant l'étude de processus physiques qui nécessitent l'observation des particules sur des temps longs de l'ordre de la seconde, comme le refroidissement. Un stockage prolongé est aussi utile pour mesurer des durées de vie et permettre à certaines réactions chimiques lentes d'avoir le temps de se faire. De plus, nous cherchons toujours des mesures de plus en plus précises, et plus on mesure une quantité sur des temps longs, plus la précision sur cette mesure augmente. Ensuite, pour augmenter encore la qualité des mesures, le système doit être isolé de toutes perturbations extérieures. Il est cependant possible d'apporter volontairement et de manière bien contrôlée une perturbation, comme par exemple un faisceau d'électrons [15] ou un rayonnement laser [16] pour exciter les particules piégées. Enfin, quand les molécules étudiées sont difficiles à synthétiser ou rares, le stockage permet d'accroître le rapport signal/bruit durant l'expérience.

1.2.1.2 Comment piéger des particules : champ magnétique et/ou champ électrique

Les champs capables de lier les particules chargées ou neutres sont des champs multipolaires électriques ou magnétiques. Deux types de dispositifs permettent le stockage des particules sur des temps longs : les anneaux de stockage et les trappes à ions.

Le premier piège à ions a été développé dans les années 1950 par Wolfgang Paul [17]. Pour cette découverte, il obtient le prix Nobel en 1989 qu'il partage avec Hans Georg Dehmelt

pour le piège de Penning. Ces pièges utilisent principalement soit un champ électrique quadrupolaire à haute fréquence (MHz) comme pour le piège de Paul, soit un champ magnétique intense uniforme (typiquement 7 teslas actuellement) comme pour le piège de Penning. Un exemple d'application de ce type de piège pour l'étude des PAH est le dispositif PIRENEA, Piège à Ions Pour la Recherche et l'Etude de Nouvelles Espèces Astrochimiques, dont la construction a débuté en 1998 à l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP) à Toulouse [18, 19]. L'objectif est d'étudier la photophysique et la chimie des macromolécules comme les PAH dans les conditions interstellaires : cette étude nécessite une isolation sur des temps longs dans des conditions extrêmes de pression ($P \leq 10 \cdot 10^{-10}$ mbar) et température ($T \approx 35$ K). Le dispositif FTICR-MS consiste à coupler un instrument de spectrométrie de masse (MS) à résonance cyclotronique ionique (ICR) à transformée de Fourier (FT), avec un environnement cryogénique pour approcher les conditions de basses températures et d'extrême isolement du milieu interstellaire. Les ions sont piégés dans la cellule ICR grâce à un aimant supraconducteur de 5 T qui confine les ions dans la direction radiale et un champ électrique qui les piège dans la direction axiale. Une lampe à arc au xénon, de 150 W dont le rayonnement est focalisé au centre du piège, est utilisé pour induire la photo-dissociation des ions stockés. Pour détecter un type d'ions présent dans le piège, un signal radiofréquence dipolaire contenant la fréquence cyclotronique de l'ion est envoyé à l'intérieur du piège, ce qui permet aux ions excités d'induire un signal sur les électrodes de détection. Le dispositif PIRENEA a notamment permis récemment d'étudier la photodissociation unimoléculaire du cation pyrène $C_{16}H_{10}^+$ où la perte successive d'atomes d'hydrogène semble être la voie de dissociation la plus probable [20].

Pour la physique des ions lourds, les anneaux de stockage magnétiques se sont développés en parallèle aux trappes, dès la fin des années 50 au CERN. Les faisceaux d'ions sont stockés avec une énergie cinétique comprise entre plusieurs keV et plusieurs TeV. Actuellement, plusieurs anneaux magnétiques sont en fonctionnement, dont l'anneau ESR (*Experimental Storage Ring*) au centre de recherche sur les ions lourds GSI à Darmstadt en Allemagne [21] et CSRe (*Cooler Storage Ring*) à l'institut de physique moderne IMP à Lanzhou en Chine [22]. Les anneaux de stockage magnétiques contiennent des aimants pour contrôler la trajectoire des ions, et le champ magnétique est proportionnel à \sqrt{mE}/q , avec m , E et q la masse de l'ion, son énergie cinétique et sa charge. Il faudrait donc des champs magnétiques très intenses pour stocker des grosses molécules comme les fullerènes. Des difficultés techniques apparaissent de manière générale pour l'étude d'ions moléculaires lourds faiblement chargés, ce qui amène le développement des dispositifs électrostatiques.

1.2.1.3 Du stockage magnétique au stockage électrostatique

Dès la deuxième moitié du $XX^{\text{ème}}$ siècle, les études des molécules plus massives comme les agrégats et les molécules biologiques sont devenues importantes. La nécessité d'isoler de plus grosses molécules et de les stocker pour observer leur stabilité se trouvent être une difficulté pour les anneaux comportant des aimants. C'est dans ce contexte que les anneaux de stockage électrostatiques ESR (*Electrostatic Storage Ring*) et les pièges à ions électrostatiques EIBT (*Electrostatic Ion Beam Trap*) ont commencé à se développer. La force électrostatique pour dévier un ion de charge q et d'énergie E est proportionnelle à E/q et indépendante de la masse, donc les dispositifs entièrement électrostatiques n'ont pas de limite sur la taille des

ions moléculaires stockés. Ils présentent aussi plus d'avantages techniques et fondamentaux. Au niveau technique, l'absence de champ magnétique induit l'absence d'hystérésis, de champ rémanent et de système de refroidissement, ce qui n'est pas négligeable au niveau coût et simplicité de l'expérience à réaliser. Les anneaux électrostatiques sont aussi de plus petite taille, plus faciles à transporter et à intégrer dans un ensemble plus complexe et le refroidissement ou chauffage dans la chambre à vide de plus petite taille contenant l'anneau sont plus simples.

1.2.2 Les systèmes de stockage entièrement électrostatiques

Les dispositifs de stockage électrostatiques ont un rôle important dans beaucoup de domaines de physique, mais aussi en biologie et chimie comme nous allons le voir dans les résultats présentés dans cette partie. Il existe deux types de dispositifs de stockage électrostatiques capables de piéger des particules durant plusieurs secondes : les anneaux de stockage, comme ELISA, et les trappes à ions comme celle, bien connue, de Zafman. Nous commençons par présenter les anneaux de stockage chronologiquement dans le but d'observer les progrès techniques apportés au cours du temps. Les trappes à ions seront ensuite introduites, ce qui nous permettra de faire le lien avec la construction du Mini-Ring.

1.2.2.1 Les anneaux de stockage électrostatiques : ESR

Les premiers anneaux électrostatiques

Le premier anneau électrostatique construit au milieu des années 90 pour stocker des ions lourds et ayant donné de nouveaux résultats physiques provient du Danemark et se nomme **ELISA** : *ELectrostatic Ion Storage ring, Aarhus*. Le schéma simplifié de l'anneau est présenté dans la figure 1.5 provenant de l'article de Moller [1]. L'anneau est principalement

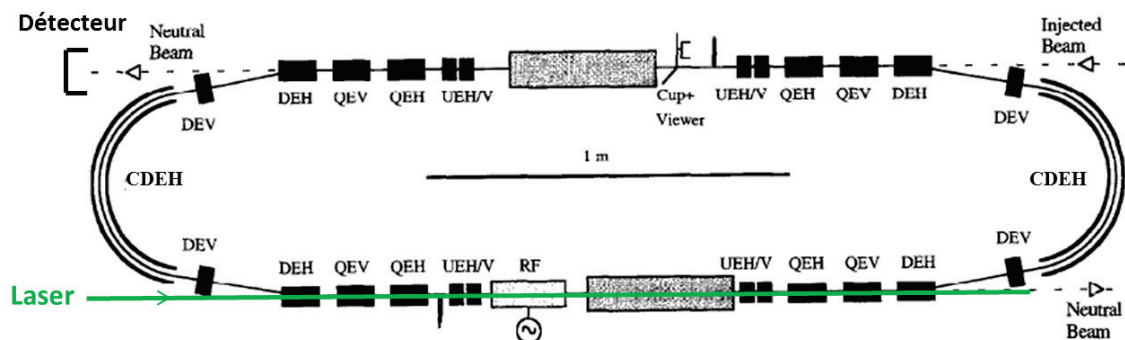


FIGURE 1.5 : Vue schématique de l'anneau de stockage ELISA avec ses éléments constitutifs électrostatiques [1] : DEH et DEV désignent les déflecteurs (horizontaux et verticaux), CDEH les déflecteurs horizontaux cylindriques à 160°, QEH et QEV les quadrupôles (horizontaux et verticaux), UEH et UEV les électrodes (horizontales et verticales). RF désigne un système radio-fréquence sous forme de tube.

constitué d'éléments électrostatiques servant à la focalisation et au guidage du faisceau au

long du stockage. DEH et DEV représentent les déflecteurs horizontaux et verticaux, CDEH les déflecteurs horizontaux cylindriques (initialement sphériques) à 160° , QEH et QEV les quadripôles horizontaux et verticaux et UEH ainsi que UEV les électrodes horizontales et verticales. La circonférence de l'anneau est de 6.28 m, ce qui correspond à une période dans l'anneau de $2.9 \mu\text{s}$ pour les ions d'hydrogène et $77 \mu\text{s}$ pour les ions moléculaires C_{60} . Les ions sont créés dans une source électrospray avec une énergie maximale de 25 keV par charge et sont envoyés dans l'anneau sous forme de paquets d'ions dans la partie linéaire supérieure sur la figure 1.5. Les neutres émis dans cette section droite sont détectés et une excitation laser peut avoir lieu dans la partie linéaire inférieure. Pour une pression de 10^{-11} mbar, la durée de vie des ions dans l'anneau est comprise entre 10 et 1000 s. Tous les anneaux construits par la suite, et notamment le Mini-Ring sont inspirés de la structure d'ELISA. Dans le cas du Mini-Ring, nous verrons que le choix d'une circonférence beaucoup plus faible (environ 70 cm) permet d'avoir accès à une dynamique de refroidissement plus rapide.

De nombreuses molécules ont été étudiées avec ELISA : Andersen *et al.* [23] ont par exemple montré, en étudiant la dissociation de plusieurs acides aminés, que le nombre de neutres émis en fonction du temps suit approximativement une loi de décroissance en $1/t$ jusqu'à un certain temps τ à partir duquel la décroissance devient plus rapide à cause du refroidissement radiatif. ELISA a aussi permis d'étudier les fullerènes, notamment le refroidissement des anions C_N^- ($N=36-94$) par Hansen *et al.* [16], et les mesures d'énergies de dissociation de cations C_N^+ ($N=48-70$ et 76) pour la perte de C_2 par Tomita *et al.* [24].

Le deuxième anneau électrostatique, **ESR** (*Electrostatic Storage Ring*), a été créé au Japon au début des années 2000, à Tsukuba, au centre de physique des hautes énergies KEK. Avec une circonférence de 8.1 m, sa configuration [25] est très proche de celle d'ELISA. Sa particularité tient à l'injection d'un faisceau d'électrons sur 20 cm de la trajectoire des ions, dans le but d'étudier les collisions ions-électrons. Il permet aussi le refroidissement par diminution de l'énergie cinétique transverse du faisceau d'ions dû à la présence du faisceau d'électrons : la durée de vie des ions est doublée quand un faisceau d'électrons de 10.9 eV est injecté [15]. Avec cet appareillage, Tanabe *et al.* ont pu étudier précisément le processus de capture d'électrons suivie de dissociation ECD (*Electron Capture Dissociation*) : il suggère notamment que l'attachement d'électrons sur des liaisons peptidiques spécifiques serait responsable du clivage de certains ions bio-moléculaires comme l'angiotensine [26].

A partir de cette époque, un effort important a été fait pour mieux contrôler l'énergie interne des molécules, notamment grâce à la maîtrise des basses températures. Des systèmes de refroidissement ont été intégrés dans le développement des anneaux de stockage, et l'accès aux basses températures apporte de multiples avantages.

Les anneaux cryogéniques

Le développement des systèmes de refroidissement cryogéniques dans les systèmes de stockage, permettant d'atteindre des températures en dessous de 120 K, comportent de multiples intérêts. L'avantage principal de travailler à basse température est de contrôler

l'énergie interne des molécules étudiées : les ions sont faiblement excités vibrationnellement et restent dans leur état électronique fondamental. L'intérêt principal est la connaissance de l'énergie interne de la molécule après excitation : étant initialement dans son état fondamental avant l'excitation, l'énergie interne de la molécule après excitation correspond à l'énergie absorbée. Un autre avantage de l'environnement cryogénique est l'amélioration du vide, permettant de diminuer les processus d'interaction entre les molécules stockées et le gaz résiduel et d'augmenter la durée de vie des molécules dans l'anneau. Un environnement à très basse température permet aussi de réduire la dissociation des molécules due à l'émission IR thermique du milieu ambiant, appelé BIRD (*Blackbody Infrared Radiative Dissociation*). Le Mini-Ring ne fait pas partie des anneaux cryogéniques pour le moment, ce qui enlève des difficultés techniques lors du développement comme par exemple l'étanchéité particulière du système pour éviter les fuites dans le système de refroidissement, la résistance des détecteurs vis à vis des basses températures, et la contraction des électrodes métalliques sous l'effet d'un environnement très froid, contraction différente de celle des isolants pouvant alors induire un dérèglement du dispositif. Cependant plusieurs anneaux cryogéniques ont montré leurs performances concernant l'étude du refroidissement des molécules comme TMU.

L'anneau de stockage électrostatique **TMU**, *Tokyo Metropolitan University*, est le fruit de la collaboration des groupes de physique atomique et chimie des agrégats de l'Université de Tokyo au Japon. Construit sur le même concept que ces prédécesseurs, il mesure 7.7 m de circonférence et un proton accéléré à 30 keV met typiquement 3.2 μ s pour faire un tour dans l'anneau. Il se démarque par l'installation de quatre électrodes cylindriques BPM (*Beam Position Monitors*) pour optimiser le guidage du faisceau dans les sections droites de l'anneau, et surtout par un système de refroidissement couvrant 80% de la trajectoire des ions [27]. Les électrodes guidant les ions sont entourées d'une protection thermique dans laquelle circule de l'azote liquide LN₂ qui permet d'atteindre une température de 80 K en 24 heures après le début du refroidissement. Ce dispositif permet aux grosses molécules étant dans des états vibrationnels excités dûs à la température environnementale de se désexciter par émission de photons IR. Les études menées avec TMU ont permis d'étudier le refroidissement d'anions carbonés : nous pouvons citer Sunden *et al.* [28] qui ont mesuré les taux de refroidissement absolus des anions fullerènes, et très récemment Najafian *et al.* pour la mise en évidence du refroidissement radiatif IR des anions C₇⁻ [29] et Ito *et al.* [30] pour leur étude sur le refroidissement électronique de C₆⁻. Ces deux derniers exemples seront détaillés dans le chapitre suivant partie 2.2.2.

Récemment terminé, l'anneau **CSR**, *Cryogenic Storage Ring*, à l'Institut Max Planck de physique nucléaire (MPI-K) d'Heidelberg en Allemagne est actuellement le plus grand des anneaux électrostatiques avec sa circonférence de 35 m [31]. L'environnement cryogénique autour du faisceau d'ions, à moins de 10 K (et même moins de 2 K localement) obtenu grâce à de l'hélium superfluide, ainsi que le vide extrême meilleur que 10⁻¹³ mbar (soit moins de 2000 particules par cm³), font de la construction de cet anneau un vrai challenge technologique. Il peut stocker une large gamme d'ions atomiques, moléculaires et d'agrégats accélérés entre 20 et 300 keV par charge. La température cryogénique et le vide poussé imposés aux ions et à l'optique de guidage permettent d'atteindre de long temps de vie pour les particules stockées qui se refroidissent alors radiativement. CSR est principalement composé d'une chambre à vide cryogénique de diamètre entre 100 et 320 mm constituée de quatre sections droites de

10 m de long. Ces sections comprennent des éléments électrostatiques de guidage (déflecteurs et quadrupôles), une source d'électrons et des analyseurs de faisceaux d'ions. La figure 1.6 présente schématiquement a) CSR et b) une coupe verticale dans une section droite pour mettre en évidence le quadrupôle et le dispositif complexe d'isolation thermique. Une des contraintes dans la conception de cette anneau réside dans la mise en place de système de détection de particules (neutres et chargées) efficaces et à grand angle solide.

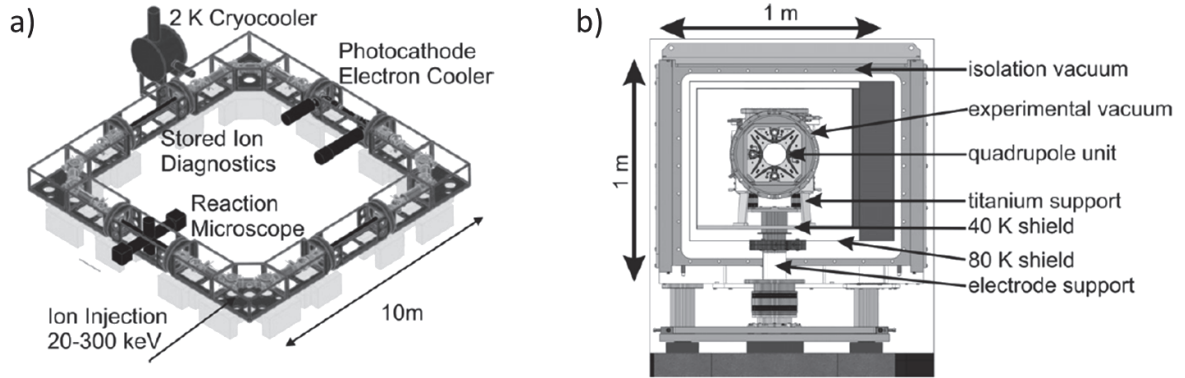


FIGURE 1.6: [31] a) Schéma de l'anneau électrostatique CSR. b) Coupe verticale dans une section droite pour mettre en évidence le dispositif de guidage et d'isolation thermique.

La construction du premier double anneau **DESIREE** (*Double ElectroStatic Ion ExpE-riment*) s'est achevée à l'Université de Stockholm en Suède. DESIREE est une expérience unique où deux anneaux de stockage électrostatiques de 8.6 m de circonférence chacun, sont placés dans une chambre à vide cryogénique à moins de 13 K et à une pression inférieure à 10^{-13} mbar. Ces deux anneaux partagent une section droite d'interaction commune où des ions de charge opposée peuvent collisionner avec une très basse énergie de collision du centre de masse de l'ordre de quelques meV. Le dispositif électrostatique est schématisé sur la figure

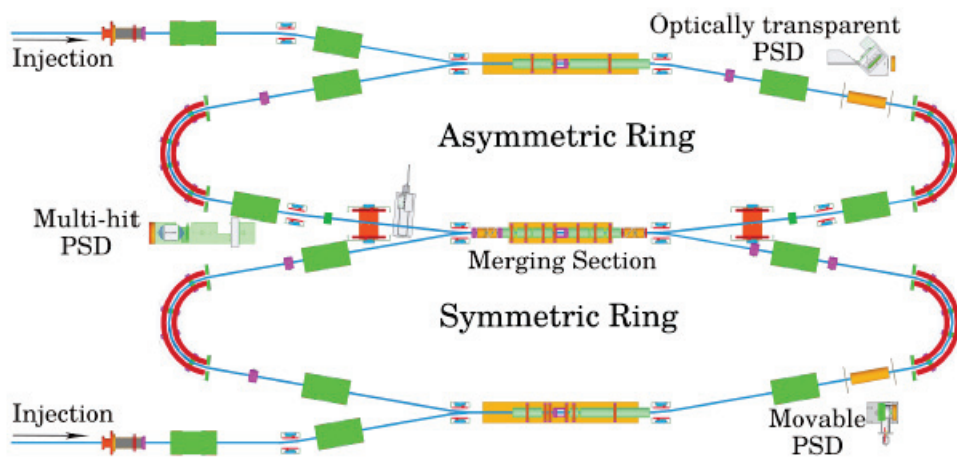


FIGURE 1.7: [32] Schéma des éléments électrostatiques, des détecteurs et de la trajectoire des ions dans le double anneau de stockage électrostatique DESIREE.

1.7. Les ions sont injectés par la gauche sur la figure 1.7 et stockés dans le double anneau. Les

neutres créés par les collisions des anions avec le gaz résiduel (neutralisation des anions par détachement électronique), sont détectés par les PSD (*Position Sensitive Detector*) suivant les différentes sections droites. Le premier anneau est nommé "symmetric ring" en rapport avec la distribution symétrique des doublets de quadrupôles le composant (rectangles verts sur la figure 1.7) ; l'autre anneau, par l'asymétrie de ses composants, est donc appelé "asymmetric ring". Les premières études sur cet anneau sont des tests de stockage et des mesures de durée de vie dans l'anneau symétrique, de petits ions moléculaires carbonés (C_N^- , $N = 1 - 4$) accélérés à 10 keV [33]. Récemment, Gatchell *et al.* [32] ont mesuré une nette différence au niveau du temps de vie des ions dans l'anneau asymétrique, de l'ordre de quelques dizaines de secondes au lieu de 7 min dans l'anneau symétrique. Cette différence est en cours de compréhension avant de poursuivre dans le stockage simultané de cations et d'anions. Parmi les différents types d'expériences proposées, celle de mesurer les sections efficaces de capture entre H^+ et H^- semble la plus intéressante ; à très basse vitesse, les sections efficaces de neutralisation devraient être extrêmement grandes.

Les anneaux du futur

De nouveaux anneaux électrostatiques sont en construction ou cours de développement dans le monde, dans le but de continuer à étudier et comprendre des phénomènes de physique atomique et moléculaire. **SAPHIRA**, *Storage ring in Aarhus for PHoton Ion Reaction Analysis*, partie du synchrotron ASTRID2, est un anneau de petite taille avec une géométrie carrée de 1 m par 1 m qui a commencé à fonctionner [34]. Tout comme au Japon, au laboratoire de physique AMO à **RIKEN** où un nouvel anneau cryogénique, de petite taille également (3 m de circonférence) a été créé [35]. Très récemment, le nouvel anneau suivant la conception d'ELISA, **ELASR** (*ELectrostatic Storage Ring*) [36] dont la construction à KACST (*King Abdulaziz City for Science and Technology*) à Riyad en Arabie Saoudite vient de se terminer, est maintenant en période de tests. Actuellement, trois anneaux sont en construction : **FLSR** à Francfort en Allemagne [37], de structure rectangulaire avec quatre sections droites, **μ E-ring** [38] à TMU au Japon qui sera un des plus petits anneaux électrostatiques avec une circonférence de 0.8 m et **USR** à FLAIR, *Facility for Low-energy Antiproton and Ion Research* [39] qui va fournir des faisceaux d'anti-protons dans une gamme d'énergie entre 20 et 300 keV.

Présentons maintenant le deuxième type de dispositif électrostatique pour stocker des particules, dont s'inspire aussi le Mini-Ring, les trappes à ions.

1.2.2.2 Les trappes à ions électrostatiques :EIBT

Le concept des trappes électrostatiques pour les faisceaux d'ions ou EIBT (*Electrostatic Ion Beam Trap*) est basé sur l'analogie avec l'optique classique et le stockage de photons entre deux miroirs, possible si des conditions spécifiques sont réunies. Pour un résonateur optique composé de deux miroirs et destiné à stocker un faisceau lumineux à profil gaussien,

le critère de stabilité est relié aux propriétés de focalisation des miroirs :

$$\frac{L}{4} \leq f \leq \infty \quad (1.1)$$

avec f la distance focale des deux miroirs et L la distance entre eux [40]. La distance focale des miroirs doit être plus grande qu'un quart de la distance entre les deux miroirs, ce qui est plutôt simple à mettre en œuvre.

De très nombreuses expériences existent avec des dispositifs à trappe d'ions. Je me restreindrai ici à détailler les deux types de trappes principales, la trappe développée par Zajfman à l'Institut Weizmann et celle créée à l'Université de Stockholm à la base de la conception du Mini-Ring. Ces deux trappes ont par la suite été développées et modifiées, ce que j'illustrerai avec des exemples.

La trappe à ions développée par l'équipe de Zajfman

La trappe à ions conçue par l'équipe de Zajfman à l'Institut des Sciences Weizmann à Rehovot en Israël en 1996, est représentée schématiquement sur la figure 1.8. Les ions créés par une source extérieure sont accélérés à une énergie de quelques keV et sélectionnés en masse avant d'être dirigés dans l'axe de la trappe. Cette dernière, de longueur 40.7 cm est composée de deux miroirs électrostatiques symétriques, divisés chacun en une série d'électrodes cylindriques qui piègent le faisceau longitudinalement. Durant l'injection, les électrodes à l'entrée sont portées à un potentiel nul pour permettre aux ions d'atteindre les électrodes de sortie qui vont les stopper, les réfléchir et les focaliser. Quand le faisceau réfléchi atteint les électrodes d'entrée, une partie de ces dernières sont alors rapidement portées au même potentiel que celles en sortie et les ions sont à nouveau réfléchis, et donc piégés. Pour une géométrie donnée, le piège à ions est caractérisé par seulement deux paramètres, le potentiel d'arrêt V_s et le potentiel de focalisation V_z . Par exemple, pour un faisceau d'ions simplement chargés accélérés à 4 keV, avec $V_s = 4.5$ kV, la condition de stabilité (1.1) impose $3.13 \text{ kV} < V_z < 3.50 \text{ kV}$.

Les deux électrodes Z2 étant reliées à la masse, la région centrale est protégée des champs électrostatiques des miroirs : dans cette section les ions traversent en ligne droite, ce qui est très intéressant pour les expériences où des faisceaux sondes doivent croiser le faisceau d'ions piégés. Par exemple, un dispositif associant la trappe à ions et une cible d'électrons a été construit à l'Institut Weizmann dans le but d'étudier les interactions électrons-ions moléculaires et de mesurer les sections efficaces relatives de détachement électronique d'agrégats négatifs de carbone et d'aluminium pour un faisceau d'électrons d'énergie comprises entre 5 et 30 eV [41]. La durée de vie des ions stockés est limitée par les collisions avec le gaz résiduel dans la trappe. Les particules neutres résultantes sortant par le côté OUT de la trappe peuvent être comptées par les galettes de microcanaux MCP (*Micro Channel Plates*). La durée de vie est déduite de l'évolution du nombre de neutres détectés au cours du temps. Par exemple pour des cations d'argon stockés dans la trappe avec une pression de gaz résiduel de $1.2 \cdot 10^{-8}$ mbar la durée de vie mesurée est de 77 ms [40].

Un faisceau laser peut aussi être envoyé dans la trappe pour exciter les ions stockés et étudier leur refroidissement. Toker a notamment étudié le refroidissement radiatif des agrégats négatifs

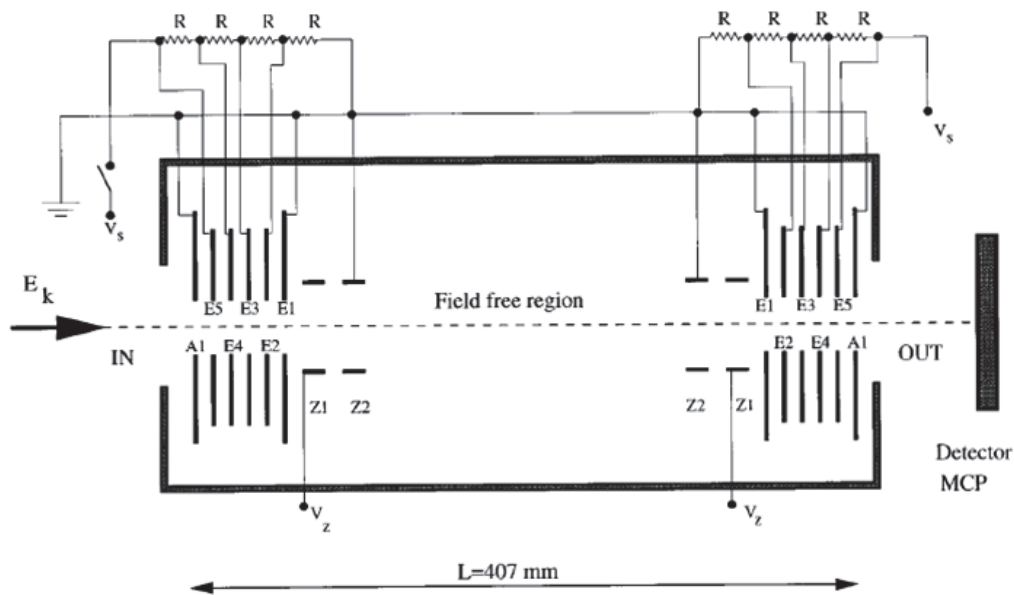


FIGURE 1.8 : Vue schématique de la trappe à ions électrostatiques développée à l'Institut Weizmann [40]. Les ions sont injectés à travers le miroir électrostatique gauche, et le détecteur MCP (Micro Channel Plates) compte le nombre de neutres sortant de la trappe.

d'aluminium Al_4^- stockés dans une trappe type Zajfman et a mis en évidence la dépendance du taux d'émission électronique avec l'énergie interne des agrégats avant excitation laser [42]. Une trappe de conception similaire, composée d'un tube positionné entre deux séries d'électrodes formant des lentilles électrostatiques, a été construite par Benner au laboratoire de Berkeley [43]. Ce type de dispositif marqua le début du piégeage des ions en trappes.

Le principe de la trappe conçu par Zajfman a été adopté et étendu par plusieurs autres groupes, faisant de ce dispositif un outil pour les expériences en physique optique, atomique et moléculaire.

Modernisation de la trappe du type Zajfman

Une nouvelle trappe à ions construite à l'Institut Weizmann en 2008, BEIBT, *Bent Electrostatic Ion Beam Trap*, a la particularité de pouvoir fonctionner comme les trappes linéaires (EIBT) ou bien en configuration courbée (BEIBT) où les ions stockés ont une trajectoire en forme de V due à la présence d'un déflecteur placé entre les deux miroirs électrostatiques. Cette configuration permet de mesurer simultanément les fragments neutres et chargés tout en gardant les caractéristiques d'une trappe linéaire comme le stockage sur des temps longs et une région centrale non chargée pour venir sonder le faisceau d'ions. Le schéma de ce dispositif est représenté figure 1.9.

Les ions injectés par le miroir d'entrée continuent jusqu'au miroir 1 ou sont guidés vers le miroir 2 par un déflecteur électrostatique placé au centre de la trappe. Un détecteur sensible en position MCP 2 (Micro Channel Plates) percé au centre détecte les fragments chargés, alors que MCP 1 et MCP 3 situés en dehors de la trappe enregistrent les fragments neutres

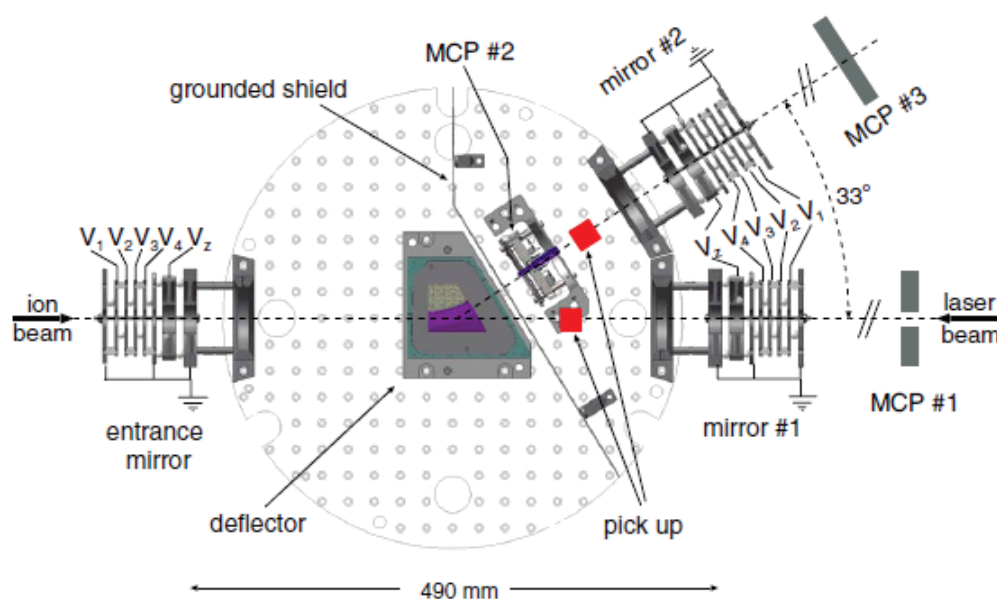


FIGURE 1.9: [44] Vue schématique d'une trappe à ions pouvant fonctionner comme les trappes linéaires (EIBT) ou en configuration courbée (BEIBT).

émis par les ions stockés. MCP 1 est également percé au centre pour laisser passer un faisceau laser venant exciter les ions. Deux électrodes "pick up" localisées entre le déflecteur et les deux miroirs mesurent le nombre d'ions stockés. Ce dispositif a notamment permis de mesurer les rapports de branchement entre la fragmentation retardée et l'ionisation d' Al_4^- après excitation par un pulse laser [44]. Nous pouvons aussi citer la trappe du type Zajfman développée par l'équipe de Greenwood [45] à Belfast qui, par l'analyse des interactions entre les molécules stockées faiblement excitée vibrationnellement et un laser femtoseconde, étudie la dynamique de dissociation de petites molécules comme HD^+ en champs laser intenses.

Les trappes du type Zajfman cryogéniques ont ensuite commencé à se développer. CTF, *Cryogenic Trap for Fast ion beams*, créé à l'Institut Max Planck d'Heidelberg en Allemagne, est une trappe de type Zajfman placée dans une chambre à vide de 3 m de long, qui peut être refroidie à 10 K (1.8 K localement) grâce à une circulation d'hélium liquide qui facilite le pompage d'hydrogène et permet d'atteindre une pression de $(8 \pm 4) \cdot 10^{-14}$ mbar [46]. Cette pression extrême est la plus basse atteinte avec un tel dispositif en présence d'un flux de gaz provenant d'une source d'ions ; elle permet d'atteindre des temps de stockage de l'ordre de 5 min pour des cations de N_2^+ accélérés à 7.1 keV. En créant un environnement où les collisions avec le gaz résiduel sont extrêmement limitées, CTF a permis d'expérimenter la dynamique des faisceaux d'ions dans les trappes, notamment le mode "self-bunching" qui empêche la dispersion du paquet d'ions durant le stockage grâce à des gradients de potentiel près des surfaces de réflexion [47]. D'autre part, l'environnement cryogénique a permis de réaliser des recherches sur l'influence de la température sur le refroidissement des anions d'agrégats d'aluminium [48]. Le dispositif CTF a aussi joué le rôle de prototype et de système test pour CSR, anneau cryogénique de plus grande dimension construit dans le même laboratoire. Nous pouvons aussi citer la trappe à ion électrostatique cryogénique

construite par l'équipe de Continetti en Californie au USA utilisée pour de la spectroscopie par Coïncidence Photo-électron Photo-fragment (PPC) [49] où un détecteur photoélectron VMI (Velocity Map Imaging), est placé dans la région centrale de la trappe. Les électrons sont extraits perpendiculairement au plan laser/ions avec un champ électrique typique dans la région d'interaction de 10 Vcm^{-1} .

Quelques années plus tard, le développement d'une trappe électrostatique linéaire nommée Conetrap, plus compacte que les trappes du type Zajfman, a joué un rôle important dans l'initiation du projet Mini-Ring.

Le dispositif ConeTrap

Le dispositif électrostatique ConeTrap développé à l'Université de Stockholm en Suède par l'équipe de H. Cederquist [50] est représenté sur la figure 1.10. La trappe mesure 17 cm de longueur et consiste seulement en trois électrodes dont deux sont identiques et coniques, d'où le nom "ConeTrap" pour ce piège. La troisième électrode, centrale, est cylindrique.

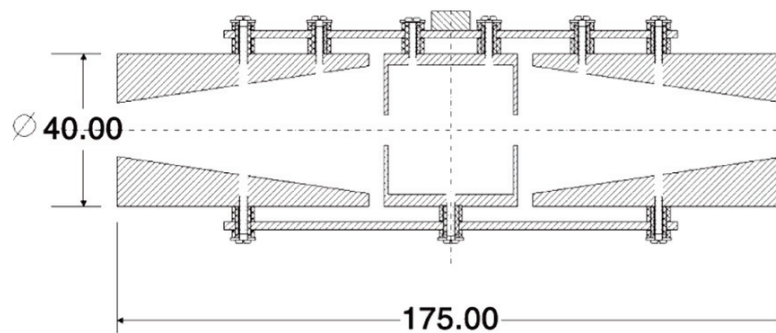


FIGURE 1.10 : Schéma du piège à ion "ConeTrap" [50] constitué de deux électrodes coniques et une électrode centrale cylindrique. Les mesures sont en mm.

Comme dans le cas de la trappe de l'Institut Weizmann, on peut positionner un détecteur MCP à la sortie de la trappe et compter le nombre de neutres émis en fonction du temps. Pour un faisceau d' Ar^+ accélérés à 4 keV, la durée de vie mesurée grâce à la détection des neutres issus de la capture électronique lors de l'interaction avec le gaz résiduel à la pression de $7 \cdot 10^{-8}$ mbar est de (104 ± 7) ms. Dans l'objectif de tester les expériences de stockage à très basses température pour les adapter ensuite à DESIREE en cours de construction à ce moment là dans le même laboratoire, ConeTrap est placée dans une chambre à vide cryogénique pouvant refroidir jusqu'à 10 K [51].

La figure 1.11 a) représente l'efficacité relative de piégeage, grandeur normalisée reliée au nombre de neutres arrivant sur le détecteur entre 0.2 et 0.7 ms après l'injection, en fonction du potentiel de trappe V_{trap} . La hausse importante de l'efficacité de piégeage piquée autour de la valeur $V_{\text{trap}} = 1.45 \text{ kV}$ et la plus large bande entre 1.9 et 2.3 kV montre la présence de deux régimes de piégeage qui avaient été prédits par simulation SIMION [50]. La partie b) de la figure 1.11 montre les trajectoires obtenues par simulation avec le logiciel SIMION dans le cas de deux potentiels de trappe, $V_{\text{trap}} = 1.46 \text{ kV}$ dans le régime 1 dit à bas potentiel et $V_{\text{trap}} = 2.20 \text{ kV}$ dans le régime 2 à plus haut potentiel. Dans le mode 1 de piégeage, les

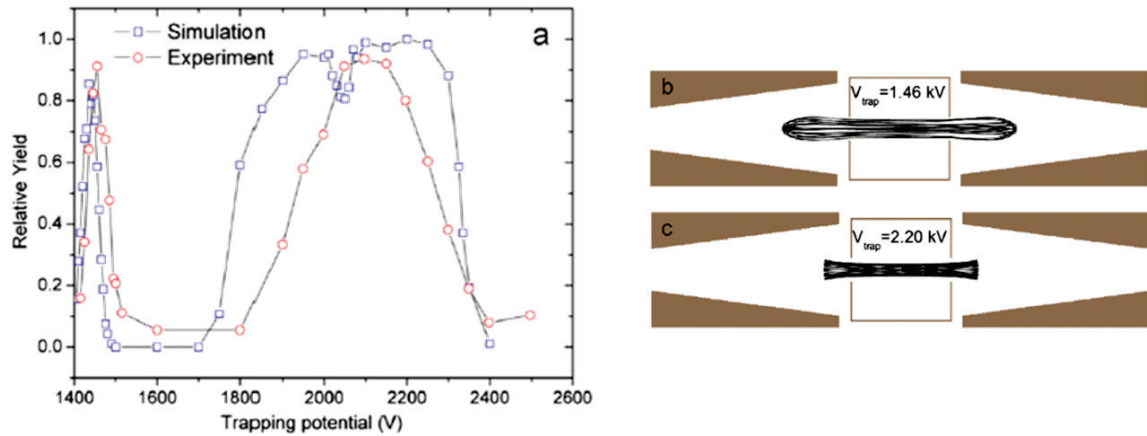


FIGURE 1.11 : [51] a) : Efficacité relative de piégeage normalisée (expérimentale en ronds rouges et simulée carrés bleus) des cations N^+ accélérés à 1.4 keV en fonction du potentiel V_{trap} des deux électrodes coniques. b) et c) : Simulation avec le logiciel SIMION des orbites stables lors du piégeage des cations N^+ accélérés à 1.44 keV, pour le mode à bas potentiel de trappe $V_{\text{trap}} = 1.46 \text{ keV}$ b) et $V_{\text{trap}} = 2.20 \text{ keV}$ c).

ions arrivant vers les cônes n'ont jamais de vitesse nulle et sont réorientés vers le centre de la trappe, alors que dans le mode 2 des points de rebroussement sont présents et les ions vont et viennent comme des photons entre deux miroirs optiques. Des mesures de durée de vie ont été effectuées dans le mode 1 de piégeage, pour des cations d' He^+ accélérés à 2.5 keV et d' Ar^+ accélérés à 2.8 keV, à la température de 28 K et à la pression $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ [51]. Avec le dispositif ConeTrap dans un environnement cryogénique, Reinherd *et al.* [52] ont pu mesurer précisément la durée de vie de l'état métastable $1s2s2p \ ^4\text{P}_{5/2}^0$ de He^- , $359.0 \pm 0.7 \ \mu\text{s}$.

Un dispositif similaire au Conetrap suédois a été créé en France à Lyon pour être adapté à l'expérience de multicoïncidence [53, 54] dans le but d'étudier la stabilité des fullerènes multichargés [55, 56]. Cette adaptation de ConeTrap marque un point de départ pour la physique du piégeage de particules dans l'équipe. Le principal changement apporté à l'expérience en multicoïncidence concerne le dispositif d'analyse des ions de recul : le tube temps de vol TOF (*Time Of Flight*) a été remplacé par un appareil équipé d'une trappe conique. La figure 1.12 montre une photo du dispositif avec les électrodes d'accélération et de focalisation, les tubes TOF et la trappe conique composée de trois électrodes comme ConeTrap décrit dans la partie précédente. Les deux électrodes coniques sont pulsées de 0 à 16 keV pour que les ions restent piégés.

A gauche de la photographie est présenté le schéma associé, ainsi qu'une simulation SIMION de la trajectoire des ions de recul dans la trappe. Grâce à un temps de vol caractéristique du type d'ion, grâce à des potentiels temporellement variables appliqués aux éléments électrostatiques et à une synchronisation du signal projectile/électrons avec le cycle de piégeage, il a été possible de piéger un seul type d'ion avec un état de charge bien fixé et résultant d'une collision, puis d'étudier sa durée de vie. Par exemple, le piégeage des cations moléculaires C_{60}^{5+} et C_{60}^{6+} issus de la collision entre une molécule de C_{60} et le cation multichargé Ar^{8+} accéléré à 56 keV, a permis de mesurer une durée de vie de 400 ms, attribuée principalement aux collisions sur le gaz résiduel à la pression 10^{-10} mbar [56].

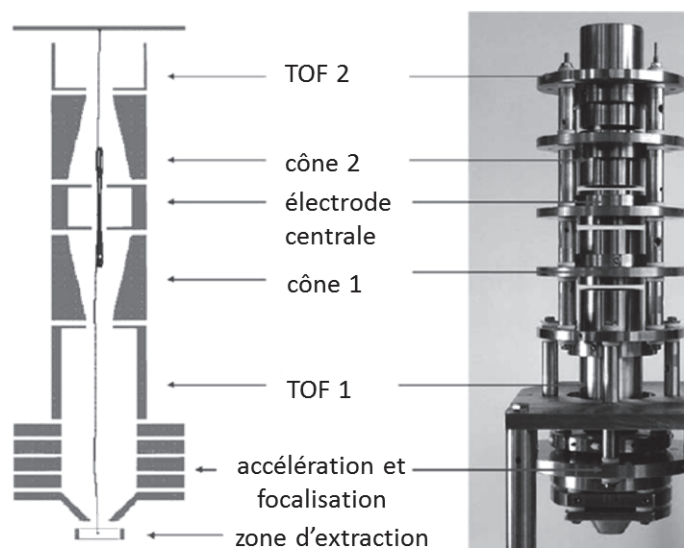


FIGURE 1.12 : Photographie et schéma du dispositif d'analyse des ions de recul sur l'expérience multicoïncidence à Lyon [55]. On retrouve la trappe à ions similaire à ConeTrap construite par l'équipe de H. Cederquist.

La fabrication d'un ConeTrap à Lyon a été une étape essentielle pour la maîtrise des techniques de piégeage avant le développement de l'anneau Mini-Ring, et signa le début de la collaboration franco-suédoise dans le cadre du projet européen ITS-LEIF.

1.2.3 Les particularités du Mini-Ring

Inspirée par la construction du ConeTrap adapté à l'expérience de multicoïncidence, l'équipe des Ions Multichargés de Lyon décida de construire un anneau de stockage entièrement électrostatique, de petite dimension (0.73 m de circonférence) nommé Mini-Ring, qui donna ses premiers résultats dès 2008 [57]. Un schéma simplifié du Mini-Ring est présenté sur la figure 1.13. La principale différence avec ConeTrap est l'abandon des électrodes coniques pulsées de 0 à 16 kV pour la mise en place plus efficace de deux électrodes coniques C_1 et C_2 à tension fixée à 16 kV, de trois déflecteurs D_2 , D_3 et D_4 à tension fixée à 2 kV, et d'un seul déflecteur pulsés de 0 à 2 kV, D_1 . Le chapitre 3 étant entièrement consacré à la description et au fonctionnement du Mini-Ring, nous justifierons juste ici sa conception, en comparaison avec les dispositifs électrostatiques que nous venons de présenter.

Le Mini-Ring, entièrement construit par l'équipe de Lyon, est actuellement le plus petit anneau existant. Sa petite taille induit plusieurs avantages. Tout d'abord le nombre d'éléments électrostatiques de guidage comme les miroirs et les déflecteurs sont réduits par rapport aux grands anneaux comme DESIREE ou CSR, ce qui implique une construction plus rapide et un coût raisonnable. Ensuite, au niveau pratique, le Mini-Ring est facilement transportable pour être relié par exemple à une autre expérience. Il est aussi plus simple de le mettre sous vide. Sa petite circonférence d'environ 0.7 m nous permet d'observer la trajectoire complète des ions dans l'anneau (voir chapitre 3 partie 3.2.2), et la période de rotation des ions dans l'anneau, de l'ordre de quelques microsecondes pour des petits PAH accélérés à 12 keV nous

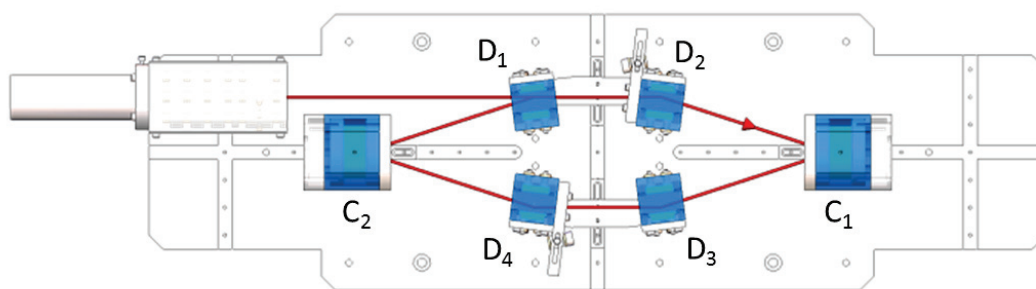


FIGURE 1.13 : Schéma simplifié de l'anneau de stockage entièrement électrostatique Mini-Ring. C_1 et C_2 sont les électrodes coniques à tension fixée à 16 kV, D_2 D_3 et D_4 les déflecteurs à tension fixée à 2 kV et D_1 le déflecteur pulsé de 0 à 2 kV.

permet d'avoir accès à une dynamique de relaxation des ions stockés à la microseconde, qui sera l'objet d'étude des chapitres 4 et 5. Malgré sa petite taille, l'anneau Mini-Ring est adapté pour pouvoir recevoir un ou plusieurs faisceaux sondes dans ses sections droites, comme un rayonnement laser pour exciter les ions stockés. Bien que la capacité de stockage du Mini-Ring soit plus faible que celle pour les grands anneaux, cette expérience est très pratique pour étudier la stabilité de molécules simples et complexes avec un contrôle de l'énergie d'excitation. Une autre particularité du dispositif Mini-Ring est le stockage de cations. Cette particularité provient en fait du type de source utilisée, source ECR que nous développerons dans la partie 3.1 du chapitre 3 consacré au dispositif expérimental. L'expérience Mini-Ring diffère des expériences réalisées avec les dispositifs de piégeage décrits précédemment où sont principalement stockés des anions pour deux raisons principales : d'une part les sources du type source à pulvérisation ou sputter-ion source [58] utilisée par exemple pour DESIREE créent plus facilement des anions, et d'autre part il est plus facile d'étudier le refroidissement des anions car l'énergie nécessaire de perte d'un électron pour un anion est plus faible que celle pour se fragmenter. L'expérience Mini-Ring se démarque donc aussi des autres dispositifs électrostatiques par la nature des ions formés et stockés.

Les anneaux de stockage et les trappes à ions électrostatiques sont des dispositifs très utilisés dans les domaines de physique atomique et moléculaire mais aussi biologie et chimie. Leur capacité à stocker un ou plusieurs types de particules de masse quelconque sur des temps longs de l'ordre de la seconde, permet l'étude de petits atomes comme l'argon mais aussi de grosses molécules d'intérêt biologique comme les protéines ou d'intérêt astrophysique comme les PAH. De multiples expériences peuvent avoir lieu au sein des dispositifs de stockage comme la photo-fragmentation, le détachement et la capture électronique, le refroidissement radiatif, la mesure de durée de vie, et l'étude de la dynamique rapide où plus le dispositif de stockage est petit, plus la dynamique peut être étudiée aux temps courts ; cette liste d'expériences n'est bien sûr pas exhaustive. Nous pouvons souligner que dans ces dispositifs électrostatiques, l'énergie des faisceaux d'ions est limitée à quelques centaines de keV pour que l'électronique des éléments électrostatiques fonctionnent correctement. Cette limite peut être repoussée avec des alimentations plus puissantes pour les éléments électriques du dispositif, et une bonne isolation électrique pour éviter les claquages.

Conclusion du chapitre 1

Ce premier chapitre a permis de contextualiser nos recherches. Dans la première partie, les molécules que nous étudions, les PAH, sont présentées : ces molécules abondantes dans notre environnement sont aussi d'un grand intérêt dans le domaine de l'astrophysique en raison de leur possible présence dans le milieu interstellaire. Le but de nos recherches est d'étudier la stabilité de ces molécules complexes, et plus particulièrement du naphthalène dans le cadre de mon étude, ce qui implique de piéger ces molécules sur des temps longs pour observer leur comportement. Nous avons ainsi dans une deuxième partie du chapitre introduit les dispositifs de piégeage existants et mis l'accent sur ceux entièrement électrostatiques : les anneaux de stockage électrostatiques ESR et les trappes à ions électrostatiques EIBT. Ils ont l'avantage de stocker les ions sans limite de masse, en fonction de leur rapport énergie cinétique sur charge. Le développement du Mini-Ring s'inscrit dans la progression technologique des dispositifs électrostatiques de piégeage existants, et ses caractéristiques en font un outil efficace pour étudier la dynamique de refroidissement des ions stockés. Le chapitre suivant introduira les notions de physique moléculaire mises en jeu dans nos études, en particulier les processus de relaxation de l'énergie interne tels que la dissociation et l'émission radiative.

Refroidissement des PAH

Sommaire

2.1	Désexcitation d'une molécule isolée	28
2.1.1	Transitions non radiatives	29
2.1.2	Transitions radiatives	31
2.1.3	Le refroidissement par dissociation	36
2.2	Refroidissement d'un ensemble de molécules	47
2.2.1	Dissociation d'un ensemble d'ions de distribution large en énergie interne	47
2.2.2	Exemple de refroidissement dans la littérature	51
2.2.3	Évolution temporelle de la distribution en énergie interne des ions au cours du refroidissement	55

Dans ce travail nous nous intéressons au refroidissement des PAH, c'est à dire à la diminution de leur énergie interne suite à différents processus physiques (ionisation, dissociation, émission radiative...). Les ions que nous étudions expérimentalement sont extraits d'une source à résonance cyclotronique (ECR). Les processus d'ionisation et d'excitation suite aux collisions avec les électrons de la source impliquent que l'ensemble des ions stockés dans l'anneau possède une distribution en énergie interne relativement large. L'évolution temporelle de cette distribution en énergie caractérise le refroidissement des ions. Trois processus sont en compétition suivant l'énergie interne de la molécule : l'ionisation, la dissociation (fragmentation) et l'émission de photons. Dans le cadre de notre étude avec des cations de PAH, l'ionisation est une voie de refroidissement que l'on néglige car l'énergie nécessaire à apporter à un cation pour qu'il perde un électron est plus importante que celle qui est nécessaire pour induire sa fragmentation (13.5 eV contre moins de 10 eV par exemple pour le cation naphthalène $C_{10}H_8^+$). Nous tiendrons donc seulement compte des processus de dissociation et d'émission de photons pour étudier les cations PAH dans notre expérience.

Dans la première partie de ce chapitre nous présenterons les processus de refroidissement pour une molécule isolée, en nous intéressant particulièrement aux transferts de l'énergie entre les états électroniques et vibrationnels de la molécule. Nous présenterons le refroidissement d'une molécule par émission de photons, appelé refroidissement radiatif, et le refroidissement par dissociation caractérisé par la perte d'un atome ou d'une molécule neutre. Dans

une deuxième partie nous étudierons le refroidissement d'un ensemble de molécules. Nous montrerons que dans le cas où la distribution en énergie interne est très large et constante, le processus de dissociation se caractérise par une courbe de décroissance suivant une loi en $1/t$. Les écarts à cette loi, causés par une distribution en énergie étroite ou par un processus de refroidissement en compétition seront justifiés. Nous donnerons enfin des informations qualitatives sur l'évolution des distributions en énergie interne suivant le processus de refroidissement mis en jeu.

2.1 Désexcitation d'une molécule isolée

Considérons une molécule dans son état électronique fondamental S_0 (état singulet de plus basse énergie), ou D_0 pour un ion moléculaire (état doublet de plus basse énergie). L'absorption d'un photon par une molécule suit le principe ou approximation de Franck-Condon (FCA) : les distances internucléaires sont considérées constantes durant la transition électronique. Le mouvement des noyaux étant beaucoup plus lent que celui des électrons, les transitions électroniques peuvent donc être considérées comme instantanées à l'échelle de la vibration des noyaux. L'absorption d'un photon UV-visible apporte une énergie interne de plusieurs eV à la molécule (3.5 eV pour un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 355$ nm, ou 2.33 eV pour $\lambda = 532$ nm par exemple). Après l'absorption d'un photon, la molécule est excitée dans un état électronique supérieur S_n (ou D_n pour les ions moléculaires), avec $n \geq 1$. Suite à cette excitation, des processus radiatifs (émission IR, fluorescence, phosphorescence) et non radiatifs (IVR, IC, IIC, ISC) peuvent se produire. Chaque processus sera présenté dans cette partie.

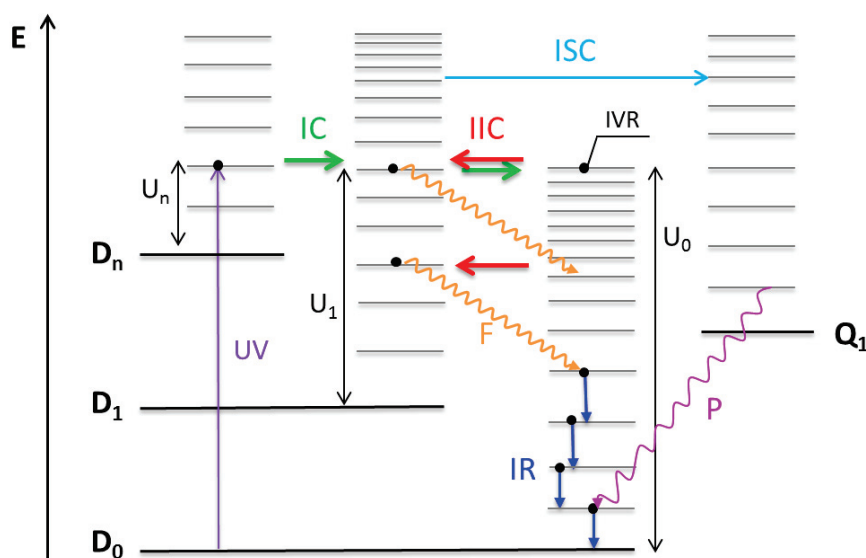


FIGURE 2.1 : Diagramme de Jablonski représentant les transferts d'énergie entre les niveaux électroniques (doublet D_i , quadruplet Q_i) et vibrationnels (U_i) d'un ion [5]. Les abréviations sont UV pour absorption d'un rayonnement Ultra-Violet ; IVR, Redistribution Intramoléculaire de l'énergie Vibrationnelle ; IC, Conversion Interne ; IIC, Conversion Interne Inverse ; ISC, Croisement Inter-Système. F, Fluorescence ; P, Phosphorescence ; IR, émission Infra-Rouge.

Nos études portent sur le cation naphthalène, donc nous considérerons par la suite la relaxation de l'excitation électronique et vibrationnelle d'un ion moléculaire et non pas celui d'une molécule neutre. Les processus physiques mis en jeu sont identiques, mais les niveaux d'énergie sont différents. La figure 2.1 représente schématiquement les niveaux électroniques (D_i) et vibrationnels (U_i) d'un ion, ainsi que les processus pouvant suivre l'absorption d'un photon UV. Soit U_i l'énergie Vibrationnelle de l'état électronique i d'énergie D_i . Les niveaux électroniques de plus grande multiplicité comme les quadruplets Q_i sont présentés de manière générale sur le schéma mais ne seront pas considérés dans notre étude. En effet, dans le cas qui nous concerne ici (ions moléculaires à couche ouverte), le premier état quadruplet Q_1 a généralement une énergie supérieure à celle du premier état doublet D_1 . Par conséquent, le couplage conduisant aux transitions non radiatives interviendra entre D_1 et D_0 [59]. De plus les molécules de naphthalène sont ionisées dans une source ECR à basse puissance (chapitre suivant partie 3.1), ce qui limite la formation d'états métastables (quadruplets).

2.1.1 Transitions non radiatives

Les transitions non radiatives caractérisent des transitions isoénergétiques entre les niveaux électroniques et vibrationnels des molécules, sans émission de photon.

2.1.1.1 La Conversion Interne : IC

La transition due à l'absorption d'un photon UV, de l'état (D_0, U_0) à l'état (D_n, U_n), est suivie du processus de Conversion Interne (IC). Il caractérise une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité ($D_i \rightarrow D_j$, avec $i > j$). L'énergie est transférée d'un niveau vibrationnel de la molécule dans un état électronique excité à un niveau vibrationnel d'un niveau électronique moins excité. La conversion interne peut avoir lieu jusqu'au niveau électronique fondamental hautement excité vibrationnellement. Ce processus a lieu sur des temps de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-8}$ s. Liu *et al.* [60] ont pu observer en temps réel les processus ultra-rapides comme la conversion interne à partir des états optiquement excités de l'o-xylène : le temps de conversion interne entre l'état S_2 de l'o-xylène, excité par l'absorption de deux photons de 400 nm et l'état S_1 est de 60 fs. Celui entre l'état S_1 et le niveau fondamental S_0 est mesuré à 10 ps.

Sur la figure 2.1, le phénomène de conversion interne peut donc avoir lieu à partir de l'état (D_n, U_n) et l'énergie peut être transférée jusqu'à l'état (D_0, U_0).

2.1.1.2 Le Croisement Inter-Système : ISC

Le Croisement Inter-Système caractérise une transition non radiative entre états électroniques de multiplicité différente ($D_i \rightarrow Q_j$, avec $i > j$). Ces transitions ne sont pas permises par la mécanique quantique mais peuvent exister grâce au couplage spin-orbite. Le processus de croisement inter-système intervient notamment avant l'émission de photon par phosphorescence (paragraphe 2.1.2.1).

2.1.1.3 Redistribution Intramoléculaire de l'énergie Vibrationnelle : IVR

L'IVR est un processus de redistribution de l'énergie vibrationnelle sur tous les modes de vibration de la molécule, l'énergie étant initialement localisée sur un mode. Cette répartition d'énergie sur tous les états vibrationnels isoénergétiques d'un même état électronique s'effectue sur un temps typique de $10^{-12} - 10^{-10}$ s. Une illustration du processus d'IVR utilisant un modèle de mécanique classique avec trois balles et deux ressorts est donné dans la figure 2.2 [61].

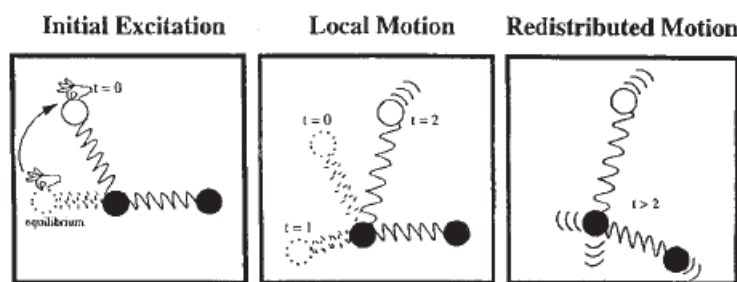


FIGURE 2.2 : Modèle mécanique classique et intuitif "balle et ressort" utilisé par Nesbitt [61] pour illustrer l'IVR, expliquant comment une excitation vibrationnelle localisée s'étend sur tout le réseau moléculaire.

A l'instant initial, une balle est écartée de sa position initiale d'équilibre. Lorsque cette balle est relâchée, elle va revenir en direction de sa position d'équilibre, cependant les trois balles étant couplées par des ressorts, le mouvement de la balle blanche et du ressort associé va induire une perturbation pour l'autre ressort et les deux balles noires. Ces trois dessins, simplement illustratifs, tentent d'expliquer comment une excitation vibrationnelle localisée s'étend sur tous les modes de vibration d'une molécule. Schwarzer *et al.* ont par exemple observé, grâce à une expérience du type pompe-sonde, ce transfert d'énergie dans une molécule d'azulène reliée à une molécule d'anthracène par une chaîne aliphatique (azulène- $(CH_2)_n$ -anthracène avec $n=0, 1$ ou 3) [62].

L'IVR reste un phénomène très complexe car la redistribution de l'énergie vibrationnelle n'est pas ergodique, c'est à dire qu'elle ne parcourt pas tous les états possibles avec des probabilités égales, et peut avoir lieu sur différentes échelles de temps. L'étude de Callegari *et al.* sur le benzène [63] en est un exemple car la dynamique de redistribution se déroule en deux temps. La première phase, la plus rapide, se passe sur une échelle de temps caractéristique de 100 fs et correspondrait aux vibrations d'élongation des liaisons C-H dans le plan de la molécule. La deuxième phase, correspondant à une redistribution plus lente ($\approx 10 - 20$ ps), répartirait l'énergie sur la plupart des autres états vibrationnels autorisés [63].

2.1.1.4 La Conversion Interne Inverse IIC

La Conversion Interne Inverse (IIC) est, comme son nom l'indique, le processus inverse de la conversion interne (IC). C'est une transition non radiative où l'énergie est transférée d'un niveau électronique D_j vibrationnellement excité, à un niveau électronique D_i plus excité, avec $i > j$. Ce processus est souvent négligé pour les études aux temps courts ($t < \mu s$) car sa

probabilité est faible. En effet, si chaque état électronique a la même probabilité, le temps t_i qu'une molécule passe dans un état électronique i est proportionnel à sa densité d'états $\rho(U_i)$ [5], avec U_i l'énergie vibrationnelle de l'état électronique i :

$$\frac{t_1}{t_0} = \frac{\rho(U_1)}{\rho(U_0)} \quad (2.1)$$

La densité d'états $\rho(U_i)$ croît très vite avec U_i l'énergie vibrationnelle de l'état électronique i d'énergie D_i ($\rho(U_i) \propto U_i^{3N-7}$ avec N le nombre d'atomes de la molécule). Donc comme $U_0 > U_1$, (D_0, U_0) sera plus peuplé que (D_1, U_1) . Par ailleurs, le rapport $\rho(U_1)/\rho(U_0)$ dépend de la taille de l'ion moléculaire : Léger *et al.* [5] ont calculé pour des ions composés par exemple de 18 atomes (comme le naphthalène), un rapport $\rho(U_1)/\rho(U_0)$ variant de 10^{-16} à 10^{-3} pour des énergies internes entre 2 et 14 eV. Pour des ions deux fois plus gros constitués de 36 atomes, le rapport $\rho(U_1)/\rho(U_0)$ varie de 10^{-22} à 10^{-5} pour la même gamme d'énergie interne. Le rapport des densités d'états $\rho(U_1)/\rho(U_0)$ est donc très faible, mais pas assez faible pour considérer la transition isoénergétique $(D_1, U_1) \rightarrow (D_0, U_0)$ comme irréversible. Ceci implique que le système isolé peut faire des aller-retours entre chaque état électronique par les processus de conversion interne IC et conversion interne inverse IIC. Ce processus de conversion interne inverse est à l'origine de la fluorescence de Poincaré détaillée dans la partie suivante.

Les transferts d'énergie interne au sein d'une molécule isolée suite à son excitation, comme l'IVR, l'IC, l'ISC et l'IIC sont des processus très complexes mettant en jeu des couplages entre les niveaux électroniques et vibrationnels sur des échelles de temps très courtes. Une fois que ces processus rapides ont eu lieu, la molécule va chercher à gagner en stabilité en diminuant son énergie interne (se refroidir). Nous allons dans les deux parties suivantes présenter les deux processus de refroidissement majoritaires étudiés dans cette thèse dans le cas des PAH, c'est-à-dire le refroidissement radiatif et le refroidissement par dissociation.

2.1.2 Transitions radiatives

Le refroidissement radiatif des PAH peut résulter de deux mécanismes différents : l'émission par transitions électroniques directe ou retardée (à partir d'états thermiquement excités pour cette dernière, comme la fluorescence de Poincaré), ou l'émission IR suite à des transitions entre états vibrationnels.

2.1.2.1 Fluorescence et phosphorescence directes

Si l'émission spontanée a lieu entre deux états électroniques de même multiplicité, le processus est appelé fluorescence. Il est illustré sur la figure 2.3 a) où le mécanisme d'absorption du photon est caractérisé par une transition entre deux états vibrationnels de niveaux électroniques différents. Cette transition est gouvernée par le principe de Franck-Condon. Le processus d'absorption se représente alors par une ligne verticale sur les schémas de transition (2.3). Par exemple, sur la figure 2.3, la transition représentée concerne le plus bas niveau

vibrationnel de l'état électronique fondamental de l'ion moléculaire D_0 et un état vibrationnel excité d'un niveau électronique excité D_1 . La molécule excitée peut donc émettre des photons qui ont toujours des énergies plus faibles que le photon incident.

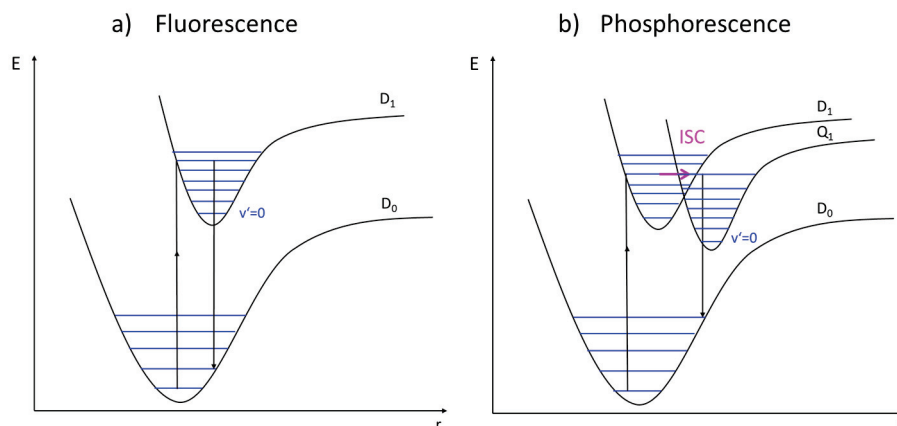


FIGURE 2.3 : Illustration des phénomènes de fluorescence et phosphorescence pour une molécule neutre.

Lorsque les états électroniques mis en jeu lors du processus d'émission spontanée ne sont pas de même multiplicité, le processus est appelé phosphorescence. Il est illustré figure 2.3 b) et se caractérise par l'existence d'une transition entre l'état doublet D_1 et l'état quadruplet Q_1 (croisement inter-système, ISC). L'ion moléculaire dans l'état quadruplet métastable se refroidit ensuite radiativement en émettant un photon par phosphorescence. Ce refroidissement par phosphorescence, bien plus lent que la fluorescence, peut avoir lieu sur des temps de l'ordre de la seconde [64].

Les processus de relaxation que nous étudions ont lieu sur des échelles de temps de la microseconde à plusieurs dizaines de millisecondes, ainsi nous ne tiendrons pas compte dans nos analyses des processus de fluorescence directe (trop rapides). Comme précisé précédemment, dans le cas du naphthalène, le couplage entre les états doublets et quadruplets est peu probable et la phosphorescence sera donc considérée comme un processus négligeable.

2.1.2.2 Fluorescence de Poincaré

Un mécanisme de fluorescence de l'état électronique D_n résultant d'une conversion interne inverse (IIC) à partir de l'état électronique D_0 d'énergie inférieure, a été proposé par Léger *et al.* en 1988 [5]. Il a été nommé "fluorescence récurrente" ou "fluorescence de Poincaré", en rapport au travail de Henri Poincaré sur la dynamique des systèmes dans leur espace de phase [65]. Poincaré a en effet démontré qu'un système dynamique conservatif va, au cours du temps, repasser une infinité de fois aussi près que l'on veut de sa position initiale. Le nom "fluorescence de Poincaré" caractérise l'évolution "cyclique" du système qui après une rapide conversion interne jusqu'à l'état fondamental (D_0, U_0), peut revenir avec une probabilité non nulle dans un état électronique excité par exemple (D_1, U_1) et fluorescer (processus noté F sur la figure 2.1). Dans le cas du cation naphthalène, la transition $D_1 \rightarrow D_0$ étant interdite pour des raisons de symétrie, la fluorescence de Poincaré pourra intervenir entre D_2 et D_0 .

Le taux de transition d'une molécule par fluorescence électronique $k_{\text{Elec}}(E)$ est défini par l'expression suivante [66] :

$$k_{\text{Elec}}(E) = \sum_{el} A_{el} \frac{\rho(E - h\nu_{El})}{\rho(E) + \rho(E - h\nu_{El})} \quad (2.2)$$

où A_{el} représente la probabilité de transition par fluorescence entre les deux états électroniques d'énergie E et $E - h\nu_{El}$, appelé aussi coefficient d'Einstein de la transition. Comme l'énergie de l'état excité $h\nu_{El}$ est élevée (plusieurs eV sont apportés lors de l'excitation), la densité d'états $\rho(E - h\nu_{El})$ est bien plus petite que $\rho(E)$. On peut donc écrire :

$$k_{\text{Elec}}(E) \approx \sum_{el} A_{el} \frac{\rho(E - h\nu_{El})}{\rho(E)} \quad (2.3)$$

Dans le cas du cation naphthalène avec une énergie interne d'environ 6 eV, pour la transition $D_2 \rightarrow D_0$, $A_{el} \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ (durée de vie de l'état excité D_2 d'environ 0.1 μs) et $\rho(U_2)/\rho(U_0) \approx 10^{-5}$, donc $k_{\text{Elec}} \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$. A cette énergie, la valeur de k_{Elec} est du même ordre de grandeur que les taux de dissociation (voir figure 2.11) : le processus de fluorescence de Poincaré est donc en compétition avec la dissociation et doit être pris en compte dans nos analyses.

Les densités d'états peuvent être calculées avec l'approximation de Whitten-Rabinovitch (WR) [67], qui est une amélioration de l'expression semi-classique de Marcus et Rice [68]. Les densités d'états dans l'approximation WR s'expriment sous la forme :

$$\rho(E) = \frac{(E + aE_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad (2.4)$$

avec E l'énergie interne de l'ion, s le nombre de degrés de liberté du système : $s = 3N - 6$ pour une molécule non linéaire de N atomes ($3N$ degrés de liberté pour les déplacements indépendants des N atomes dans les 3 directions de l'espace, dont 3 correspondent à une translation de la molécule entière le long des trois axes et 3 à la rotation de la molécule autour de chacun des axes ; pour le naphthalène, $s = 48$). ν_i représente la fréquence du mode i de vibration, E_z l'énergie de point zéro ($E_z = 4.08 \text{ eV}$ pour le naphthalène [69]), et a un facteur de correction empirique qui dépend de la molécule et de son énergie. Whitten et Rabinovitch [67] propose un facteur de correction a sous la forme :

$$a = 1 - \beta w \quad (2.5)$$

où β est lié à la structure électronique de la molécule : $\beta = \frac{s-1}{s} \frac{\langle \nu^2 \rangle}{\langle \nu \rangle^2}$ avec $\langle \nu^2 \rangle = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \nu_i^2$
et $\langle \nu \rangle^2 = \left(\frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \nu_i \right)^2$.

A partir des fréquences ν_i [69], on obtient $\beta = 1.06412905$ pour le cation naphthalène. w donne la dépendance en énergie et s'exprime sous la forme :

$$\begin{cases} w = \frac{1}{5.00\varepsilon + 2.73\sqrt{\varepsilon} + 3.51} & \text{si } 0.1 < \varepsilon < 1.0 \\ w = e^{-2.4191\varepsilon^{0.25}} & \text{si } 1.0 \leq \varepsilon \end{cases} \quad (2.6)$$

avec $\varepsilon = \frac{E}{E_z}$

En introduisant l'expression de la densité d'états (2.4), dans l'équation (2.3), on obtient :

$$k_{\text{Elec}}(E) = \sum_{el} A_{el} \left(\frac{E - \frac{hc}{\lambda_{el}} + aE_z}{E + aE_z} \right)^{s-1} \quad (2.7)$$

Le coefficient d'Einstein A_{el} représente le taux d'émission d'un photon de longueur d'onde λ_{el} par atome et par unité de temps ; il s'exprime en s^{-1} . L'inverse de ce coefficient représente la durée de vie du niveau excité. A_{el} est relié à la force d'oscillateur f_{osc} (qui représente le nombre d'oscillateurs classiques auxquels est identique la transition) par la relation suivante :

$$A_{el} = \frac{g_1}{g_2} \frac{2\pi\nu_{el}^2 e^2}{\varepsilon_0 m_e c^3} f_{osc} \quad (2.8)$$

avec g_1 et g_2 la dégénérescence des niveaux électroniques mis en jeu dans la transition (on considère ici $g_1 = g_2 = 1$), ν_{el} la fréquence de transition entre les deux états électroniques en Hz, $\varepsilon_0 \simeq 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m la permittivité diélectrique du vide, $c \simeq 3.00 \cdot 10^8$ m/s la vitesse de la lumière dans le vide, $e \simeq 1.60 \cdot 10^{-19}$ C la charge élémentaire et $m_e \simeq 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg la masse d'un électron.

2.1.2.3 Évolution de k_{Elec} en fonction de l'énergie interne pour le naphthalène

Les niveaux électroniques du cation naphthalène et les forces d'oscillateur associées ont été calculés avec la méthode DFT (*Density Functional Theory*) par A. R. Allouche du groupe physico-chimie théorique de l'ILM [70]. La figure 2.4 représente l'évolution du taux de transition par fluorescence en fonction de l'énergie interne, pour différentes transitions électroniques. La probabilité de transition entre le premier état électronique excité et le fondamental, (D_1, D_0), ainsi qu'entre le quatrième état électronique excité et le fondamental, (D_4, D_0), sont nuls : ces transitions ne contribuent donc pas au taux de transition par fluorescence total. La contribution des huit premiers états électroniques est représentée en pointillés rouge, qui se trouve confondue avec la courbe noire continue caractéristique de la transition $D_2 \rightarrow D_0$. En effet, la croissance rapide de la densité d'états de D_2 quand l'énergie interne augmente induit que les contributions du troisième état électronique excité et de ceux de plus haute énergie comptent pour moins d'1% du taux total k_{Elec} . La force d'oscillateur de la transition de fluorescence entre le premier état électronique excité et l'état fondamental étant nulle, on pourra considérer en première approximation que la fluorescence du naphthalène est principalement due à la désexcitation du deuxième état électronique excité.

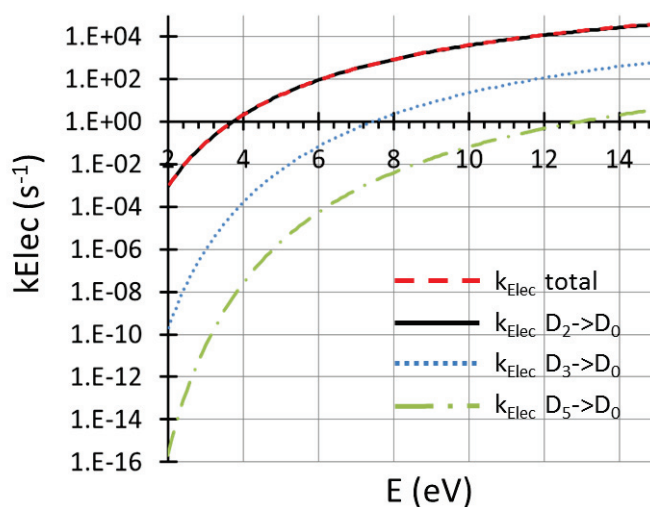


FIGURE 2.4 : Évolution de $k_{\text{Elec}}(E)$ pour différentes transitions électroniques du cation naphthalène. $k_{\text{Elec total}}$ représente la contribution des transitions $D_n \rightarrow D_0$ avec ($n=1-8$).

Le tableau 2.1 présente quelques valeurs de l'énergie de transition entre le deuxième niveau électronique du cation naphthalène D_2 et son niveau fondamental D_0 , ainsi que les forces d'oscillateurs f_{osc} associées. L'énergie de la transition $D_2 \rightarrow D_0$ est d'environ 2 eV et la force d'oscillateur associée est proche de 0.05.

TABLE 2.1 : Énergie $h\nu_{El}$ caractérisant la transition de fluorescence $D_2 \rightarrow D_0$ du cation naphthalène et la force d'oscillateur f_{osc} associée. Le symbole * indique une valeur déterminée expérimentalement.

	Astrochemistry [69]	Allouche 2013 [70]	Tan 2011 [71]	Bally 1998 [14]	
$h\nu_{El}$ (eV)	2.14	2.16	2.01 * [72]	1.93 *	1.84 *
f_{osc}	0.053	0.0533	0.052		0.042

2.1.2.4 Le refroidissement radiatif IR

Le spectre IR de plusieurs cations PAH a été obtenu expérimentalement dans des matrices de gaz rares [73] ou par des calculs de chimie quantique [74]. Le tableau 2.2 répertorie les fréquences f des bandes IR principales du cation naphthalène, déterminées d'une part théoriquement par Pauzat *et al.* [74] en utilisant des calculs basés sur la théorie des orbitales moléculaires, et d'autre part expérimentalement par Szczepanski *et al.* [73] en piégeant les cations dans une matrice d'argon à 12 K. Les intensités I_{rel} sont relatives à la bande la plus intense à 1101 cm^{-1} pour le spectre théorique et $1218/1215 \text{ cm}^{-1}$ pour le spectre expérimental. Les bandes principales d'émission IR ont une fréquence entre 1004 et 1525 cm^{-1} , ce qui correspond à des transitions énergétiques entre 0.12 et 0.19 eV . Dans le cadre de nos recherches, nous ferons l'hypothèse que les photons émis par refroidissement IR ont une

énergie d'environ 0.14 eV ce qui correspond à l'énergie de la bande principale d'absorption vers 1100 – 1200 cm^{-1} .

TABLE 2.2 : Fréquence f des bandes IR principales du cation naphtalène et leur intensité relative I_{rel} .

Théorie [74]		Expérience [73]	
$f (\text{cm}^{-1})$	I_{rel}	$f (\text{cm}^{-1})$	I_{rel}
1490	0.28	1525	0.16
1519	0.12	1519	0.08
1387	0.03	1401	0.04
1101	1.0	1218/1215	1.0
1097	0.02	1023	0.06
1004	0.7	1016	0.2

Comme pour la fluorescence de Poincaré, le processus d'émission IR s'étudie de manière statistique. Considérons une molécule de PAH isolée, constituée de N atomes, avec une énergie interne E : cette énergie E est distribuée parmi les $3N-6$ modes de vibration de la molécule et elle décroît pas par pas quand des photons sont émis. L'émission d'un photon IR est caractérisée par une transition entre deux états vibrationnels d'un des modes de la molécule. Le taux d'émission entre les deux états vibrationnels $v \rightarrow v-1$ du mode ν_i est proportionnel au produit du coefficient d'Einstein de la transition spontanée A_i et de la probabilité de présence dans le mode qui émet :

$$k_{i,v} = \nu A_i \frac{\rho^*(E - \nu h \nu_i)}{\rho(E)} \quad (2.9)$$

ρ^* représente la densité d'états du système sans le mode i qui émet.

Cependant, pour un grand nombre d'oscillateurs comme dans les molécules de PAH, il est très difficile de déterminer précisément le mode d'émission et les niveaux mis en jeu dans la transition à un instant particulier. Boissel *et al.* [66] définissent alors un taux de refroidissement IR moyen, noté ici $\eta_{IR}(E)$, pour un ensemble de molécules. Ce taux de refroidissement sera introduit dans la partie 2.2.3.2.

2.1.3 Le refroidissement par dissociation

Le processus de dissociation (fragmentation) a lieu lorsque l'énergie interne de la molécule est supérieure ou égal à l'énergie de dissociation E_D de la molécule. Cette dernière est définie comme l'écart en énergie entre l'état de plus basse énergie de la molécule et le comportement asymptotique de l'énergie potentielle pour des distances internucléaires infinies (figure 2.5).

Nous allons présenter dans les parties suivantes les différents processus internes menant à la dissociation d'une molécule, nous présenterons les modèles élaborés pour calculer les

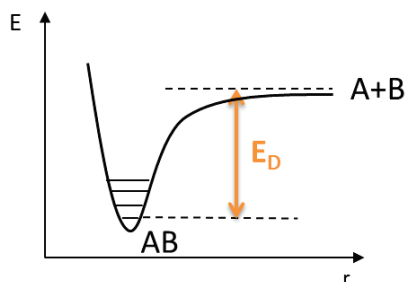


FIGURE 2.5 : Schéma d'une courbe d'énergie potentielle du niveau électronique fondamental d'une molécule AB. E_D représente l'énergie de dissociation de la molécule.

taux de dissociation et nous traiterons particulièrement le cas du naphthalène et de ses voies de fragmentation possibles.

2.1.3.1 Les différents types de dissociation

La photo-dissociation, soit le processus de dissociation après l'absorption d'un photon, a été profondément étudié par Nakashima et Yoshihara qui présentent une revue des processus physiques possibles pour les molécules photo-excitées dans leur article en 1989 [75]. La dissociation de la molécule AB en deux molécules différentes A et B peut avoir lieu suivant différents processus.

- **La fragmentation par répulsion coulombienne.** Ce processus a généralement lieu lors d'interactions avec un rayonnement laser ou lors de collisions. Dans le cas d'un éclairage laser intense, les molécules s'alignent rapidement le long du champ électrique du laser linéairement polarisé, et le phénomène d'ionisation multiple a lieu donnant naissance à des ions moléculaires multichargés instables, qui vont se fragmenter par répulsion coulombienne [76]. Ce type de dissociation est négligé dans notre cas car nous travaillons avec des cations dont l'énergie d'ionisation est plus grande que l'énergie de dissociation : les ions excités ont une plus grande probabilité de se fragmenter que de s'ioniser de manière multiple.
- **La fragmentation directe.** Deux types de transition représentés sur la figure 2.6 a), peuvent mener à la dissociation directe d'une molécule. Pour le cas numéro 1, le niveau excité par l'absorption du photon présente un minimum, mais la transition est assez énergétique pour dépasser la barrière de dissociation et induire la fragmentation de la molécule. Dans le cas numéro 2, l'énergie d'excitation permet d'atteindre un état dissociatif de la molécule, c'est à dire un état électronique non lié, ce qui induit la fragmentation de la molécule.
- **La prédissociation.** La fragmentation indirecte appelé prédissociation a lieu lors de l'excitation d'un état prédissociatif, soit un état lié couplé à un état dissociatif. C'est le cas b) de la figure 2.6.

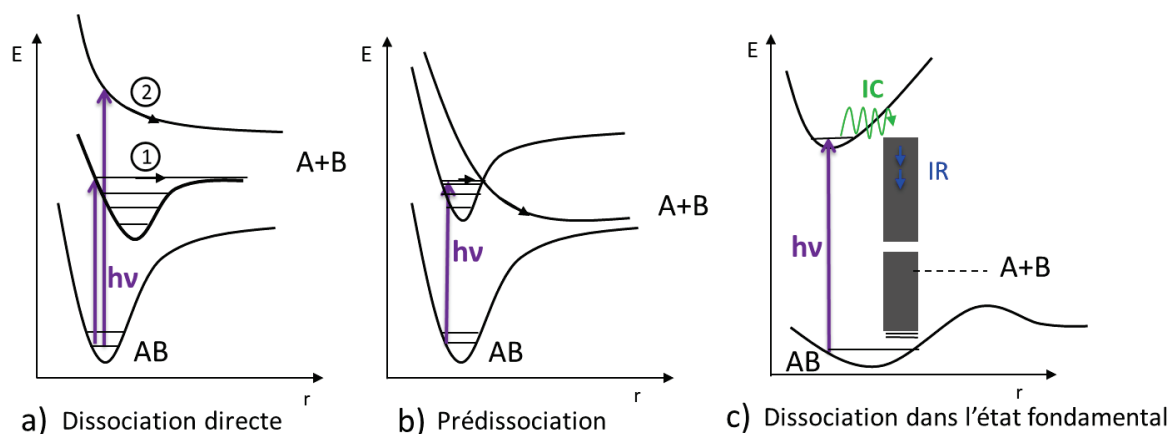


FIGURE 2.6 : Schéma de principe illustrant trois types de dissociation possible après l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ [75].

- **La dissociation dans l'état fondamental.** L'excitation d'un état lié suivi du processus de conversion interne IC dans l'état fondamental, peut donner lieu à la dissociation de la molécule ; c'est le cas c) de la figure 2.6.

Comme nous l'avons déjà dit la fragmentation par répulsion coulombienne sera négligée dans nos études sur les cations PAH et les types de dissociation possibles seront la fragmentation directe, la prédissociation et la dissociation dans l'état fondamental.

2.1.3.2 Le taux de dissociation

Nous nous intéressons ici à une description statistique du phénomène de dissociation, qui d'un point de vue général permet à une molécule excitée au-delà de son seuil de dissociation, d'émettre un fragment (cas a) et c) figure 2.6). Le taux de dissociation, appelé $k_{\text{Diss}}(E)$, est défini comme la probabilité par unité de temps pour qu'un système d'énergie interne E émette une particule. La connaissance précise des taux de dissociation en fonction de l'énergie interne des molécules, est une des difficultés dans nos recherches, surtout pour les basses énergies internes proches de l'énergie seuil de dissociation (en dessous de 8 eV pour le cation naphthalène). Des modèles statistiques ont été développés pour décrire le phénomène de dissociation des molécules et modéliser le taux de dissociation. La première description a été introduite dans les années 1920 par Rice, Ramsperger et Kassel (modèle R.R.K.).

Le modèle R.R.K.M.

Un modèle théorique a été proposé en 1927 par Rice, Ramsperger [77] et Kassel [78] pour décrire la dissociation unimoléculaire sous le nom de modèle R.R.K. La molécule ou l'agrégat constitué de N atomes est dans ce modèle considéré comme un ensemble de s oscillateurs harmoniques couplés vibrant à la même fréquence, $s = 3N - 6$. La réaction de dissociation ne peut se produire que si une énergie supérieure à l'énergie de dissociation s'accumule sur un degré de liberté du système, c'est à dire sur un des s oscillateurs harmoniques. Chaque degré de liberté est traité avec la même probabilité. La probabilité de dissociation P d'une

molécule se calcule par le rapport du nombre de façons de répartir l'énergie E sur s modes de vibrations avec sur un oscillateur une énergie supérieure à E_D , sur le nombre total de façons de distribuer E sur les s oscillateurs. Si $(E - E_D)/E \gg s$, P peut se mettre sous la forme [79] :

$$P \simeq \left(\frac{E - E_D}{E} \right)^{s-1} \quad (2.10)$$

Le taux de dissociation se calcule à partir de cette probabilité et s'exprime par :

$$k_{\text{Diss}}(E) = A \left(\frac{E - E_D}{E} \right)^{s-1} \quad (2.11)$$

avec A (s^{-1}) une constante reliée à la fréquence vibrationnelle du mode qui dissocie. En utilisant la température définissant l'agrégat dans un ensemble microcanonique, $k_B T = E/(s-1)$, la limite du taux de dissociation k_{Diss} quand s tend vers l'infini est la loi bien connue d'Arrhenius :

$$k_{\text{Diss}}(E) = A e^{-E_D/k_B T} \quad (2.12)$$

L'utilisation de ce modèle simple a ses limitations, car il tend notamment à sous-estimer fortement les taux de dissociation des grosses molécules comme les PAH et les agrégats.

En 1952, Marcus apporte une amélioration à ce modèle [68], qui se nomme alors modèle R.R.K.M. ou théorie du quasi-équilibre QET (Quasi-Equilibrium Theory). Pour rendre compte de l'effet de la surface de potentiel explorée par le système lors de la réaction, il introduit la notion d'état de transition, situé au maximum de l'énergie potentielle le long de la coordonnée réactionnelle (chemin de plus basse énergie séparant les réactifs des produits). La trajectoire ne traverse qu'une seule fois l'état de transition donc le taux de dissociation peut être déterminé par le taux de passage de la trajectoire au niveau de l'état de transition.

Il y a deux hypothèses principales dans ce modèle :

- Tous les états d'énergies sont accessibles et équiprobables.
- Les processus de redistribution d'énergie comme l'IVR (Redistribution de l'énergie Vibrationnelle Intramoléculaire) et l'IC (Conversion Interne) sont plus rapides que le processus de dissociation.

Soit ν la fréquence de passage par l'état de transition. Les taux de dissociation peuvent être exprimés comme le rapport de la densité d'états de l'état de transition d'énergie E_T , $\rho(E_T)$, et de celle de l'état de la molécule excitée d'énergie E' , $\rho(E')$:

$$k_{\text{Diss}}(E) = \frac{\nu \rho(E_T)}{2 \rho(E')} \quad (2.13)$$

Dans des conditions d'équilibre, la trajectoire passe par cet état dans le sens réactifs \rightarrow produits et dans le sens inverse. Le facteur $1/2$ justifie la considération de ce passage dans le seul sens qui nous intéresse pour la dissociation, le sens réactifs \rightarrow produits. On peut

montrer [79] que le taux de dissociation peut se mettre sous la forme :

$$k_{\text{Diss}}(E) = \frac{N(E_T)}{h\rho(E')} \quad (2.14)$$

avec $N(E_T)$ la somme des états vibrationnels de l'état de transition.

Plusieurs méthodes sont valables pour estimer la somme des états vibrationnels $N(E)$ et la densité d'états $\rho(E)$. L'approche la plus simple est de traiter la molécule comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques classiques, cependant cette approximation n'est pas précise notamment à basse énergie. Une méthode plus précise est le comptage direct se faisant par l'intermédiaire d'algorithmes simples et efficaces. Pour les grosses molécules ou agrégats, la méthode la plus couramment utilisée est l'approximation de Whitten-Rabinovitch, basée sur des corrections empiriques de la somme et densité d'états classiques.

Théorie de l'espace des phases

Utilisée dès 1934 dans le cadre de la physique nucléaire, Weisskopf caractérisa l'émission de neutrons thermiques à partir d'un noyau lourd excité par collision [80]. Dans sa description, seuls l'état initial du système et son état final sont considérés, il n'y a pas d'état de transition comme dans la théorie R.R.K. Les taux de dissociation sont calculés en utilisant le postulat de micro-réversibilité, soit l'invariance des lois physiques par renversement du temps au niveau des états quantiques. En considérant une réaction générale du type :



On a :

$$k_{\text{declin}} \rho_{\text{parent}} = k_{\text{formation}} \rho_{\text{produits}} \quad (2.16)$$

avec ρ_{parent} et ρ_{produits} les densités d'états du "parent" et du système "produits". Cette équation est appelée "équation du bilan détaillé". Cette méthode du bilan détaillé a été développée notamment par Klots [81] pour l'étude des réactions unimoléculaires. Elle a aussi été appliquée à d'autres processus statistiques liés à notre problématique de recherche, comme les processus de refroidissement des agrégats avec émission d'atomes ou de molécules [82] ou la relaxation de petites molécules isolées [83], dont la méthode est résumée ci-dessous.

Considérons le cas de l'émission d'une particule d'énergie ε à partir d'une molécule parent d'énergie E , soit la réaction :



A partir de l'équation du bilan détaillé, la probabilité par unité de temps et unité d'énergie pour l'émission de la particule d'énergie ε s'exprime par :

$$k(E, \varepsilon) = A(\varepsilon) \frac{\rho_f(E - E_D - \varepsilon)}{\rho_p(E)} \quad (2.18)$$

avec ρ_p et ρ_f les densités d'états de la molécule parent et du fils, et $A(\varepsilon)$ un pré-facteur dépendant de la section efficace du processus inverse de l'équation (2.17).

Le système en équilibre statistique à une énergie E bien définie peut être représenté par un ensemble microcanonique. Pour un système microcanonique avec une énergie d'excitation E et une densité d'états $\rho(E)$, la température microcanonique T_m est définie par :

$$\frac{1}{k_B T_m} = \frac{d(\ln \rho(E))}{dE} \quad (2.19)$$

avec k_B la constante de Boltzmann.

Si on suppose que $\varepsilon \ll E$, on peut approximer $\ln(\rho_f(E - E_D - \varepsilon))$ par un développement limité au premier ordre en ε , et en utilisant (2.19) pour introduire la température microcanonique du fils $T_f = T_m^{fils}(E - E_D)$, l'équation (2.18) devient :

$$k(E, \varepsilon) = A(\varepsilon) \frac{\rho_f(E - E_D)}{\rho_p(E)} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T_f}} \quad (2.20)$$

L'expression du taux de dissociation $k_{Diss}(E)$ peut être réécrit sous la forme Arrhenius [83] :

$$k_{Diss}(E) = A_D e^{-\frac{E_D}{k_B T_e}} \quad (2.21)$$

avec A_D un pré-facteur constant et T_e généralement appelée la température d'émission. Développée au premier ordre en $E_D/2C_m$, T_e s'écrit :

$$T_e \simeq T_m^{fils}(E) - \frac{E_D}{2C_m} \quad (2.22)$$

Le second terme dans l'équation (2.22) désigne la correction finie du bain thermique FHBC (*Finite Heat Bath Correction*). Plus l'énergie de liaison est grande ou plus la capacité calorifique à volume constant définie par $C_m(T_m) = dE(T_m)/dT_m$ est petite, plus cette correction sera importante et nécessitera le développement de T_e aux ordres supérieurs. Physiquement, la température d'émission T_e correspond à la température moyenne entre la situation initiale $T_m^{fils}(E)$ où aucune énergie n'a été extraite du système, et la situation finale $T_m^{fils}(E - E_D)$ où l'énergie E_D a été enlevée du système, menant à une diminution de la température microcanonique de $\delta T = E_D/C_m$.

Nous avons sommairement présenté les deux principales théories donnant une expression du taux de dissociation d'une molécule parent. Intéressons maintenant au taux de dissociation du naphthalène.

2.1.3.3 Dissociation des PAH

Pour la plupart des PAH, deux voies de fragmentation sont prépondérantes : la perte de H et la perte de C_2H_2 . Holm *et al.* [84] ont calculé avec la méthode DFT (*Density Functional Theory*) les énergies de dissociation E_D de plusieurs PAH, neutres, simplement chargés et multichargés, et celles concernant les voies principales de dissociation des PAH sont répertoriées pour les cations naphtalène, anthracène, pyrène et coronène dans la Table 2.3.

TABLE 2.3 : Énergies de dissociation calculées pour la perte de H et de C_2H_2 pour les cations naphtalène, anthracène, pyrène et coronène [84]. Toutes les énergies sont en eV.

		naphtalène ⁺	anthracène ⁺	pyrène ⁺	coronène ⁺
E_D (eV)	H	4.8	5.3	5.1	5.2
	C_2H_2	4.6	3.3	6.4	7.3

Les rapports de branchement entre ces deux voies de dissociation dépendent de l'énergie interne des molécules. Pour les petits PAH comme le naphtalène et l'anthracène, il y a une réelle compétition entre la perte d'un atome d'hydrogène et la perte d'une molécule de C_2H_2 . Pour des PAH plus gros comme le pyrène et le coronène la perte d'hydrogène est majoritaire. A titre d'exemple, les rapports de branchement entre les deux voies de dissociation principales pour le naphtalène, l'anthracène, le pyrène et le coronène, sont répertoriés dans le tableau 2.4.

TABLE 2.4 : Rapport de branchement pour la perte de H et de C_2H_2 de 4 cation PAH neutres. Ces rapports ont été calculés à partir des spectres de masse du NIST [85] obtenus par des collisions énergétiques molécule-électrons à 70 eV.

	naphtalène ⁺ $C_{10}H_8^+$	anthracène ⁺ $C_{14}H_{10}^+$	pyrène ⁺ $C_{16}H_{10}^+$	coronène ⁺ $C_{24}H_{12}^+$
H/ C_2H_2 (%)	64/36	54/46	95/5	97/3

Ils sont calculés à partir des spectres de masse du NIST [85] obtenus par impact électronique à 70 eV sur les PAH neutres. Cependant, il est important de souligner que les rapports de branchement varient avec l'énergie interne de l'ion considéré (figure 2.10 paragraphe suivant pour le cas du cation naphtalène) et qu'il est de ce fait difficile de les déterminer.

Cas du naphtalène

Le cation naphtalène se dissocie principalement suivant 4 voies : la perte de H et de C_2H_2 (voies majoritaires comme pour la plupart des PAH), de H_2 et de C_4H_2 . La figure 2.7 tiré de l'article de West *et al.* [86] montre le spectre MIKES (*Mass analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry*) pour la fragmentation du radical cation naphtalène à différentes tensions

d'accélération. En changeant le potentiel d'accélération, les rapports de branchement entre les différentes voies de fragmentation peuvent être déterminés.

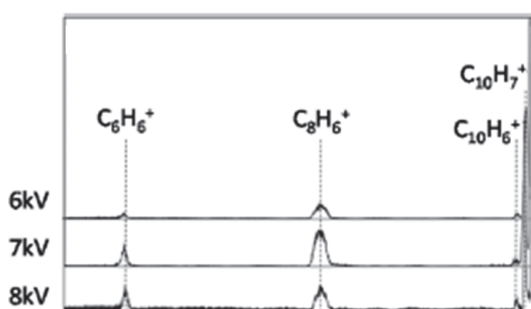
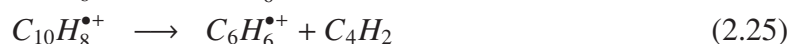
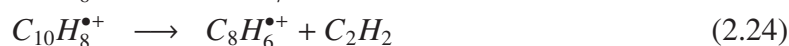


FIGURE 2.7 : Spectre MIKES (Mass analyzed Ion Kinetic Energy Spectrometry) du cation naphthalène $C_{10}H_8^+$ accéléré à 6, 7 et 8 kV [86].

Nous ne tiendrons pas compte du phénomène de multifragmentation qui a lieu lorsque les ions ont une grande énergie interne, et les quatre équations principales de réaction de dissociation du cation naphthalène sont donc les suivantes :



La Table 2.5 répertorie les mesures expérimentales et les calculs concernant les énergies de dissociation du cation naphthalène, E_D , suivant les quatre voies principales. La perte de H et la perte de C_2H_2 sont les processus les moins énergétiques, et donc les plus probables

TABLE 2.5 : Énergies de dissociation du cation naphthalène pour la perte de H, C_2H_2 , C_4H_2 et H_2 . Toutes les énergies sont en eV.

	Expérience			Théorie	
	<i>iPEPICO</i> [86]	<i>Gotkis</i> [87]	<i>Ho</i> [88]	<i>Dyakov</i> [89]	<i>Holm</i> [84]
H	4.20 ± 0.04	4.23	4.48 ± 0.10	3.79	4.8
C_2H_2	4.12 ± 0.05	4.6	4.41 ± 0.20	3.89	4.6
C_4H_2	4.27 ± 0.07			4.50	
H_2	4.72 ± 0.06			3.25	

Les mécanismes de dissociation principaux du naphthalène ont été étudiés en profondeur par Dyakov [89] et West [86], et nous résumons ici quelques informations sur la structure des fragments chargés issus de la dissociation du cation naphthalène. La figure 2.8 résume les structures les plus stables des ions fils après la dissociation du cation naphthalène par une des 4 voies principales.

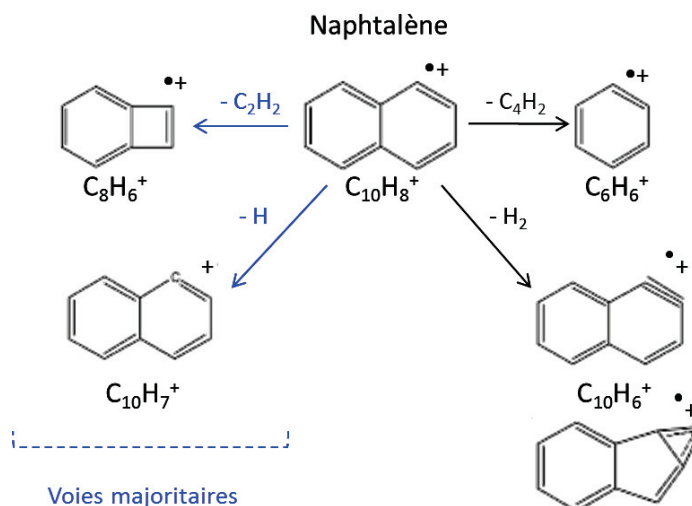


FIGURE 2.8 : Les quatre voies de dissociation principales du cation naphthalène. En bleu les voies majoritaires.

Perte de H : la réaction (2.23) d'élimination d'un atome d'hydrogène peut se dérouler en une seule étape directement avec la rupture de la liaison C-H, ou bien peut être précédée par une ou plusieurs migrations d'atome d'hydrogène. Dans les deux cas, le clivage de liaison C-H ne passe pas par un état de transition. Il n'est pas possible de localiser le site qui a éliminé l'hydrogène.

Perte de C_2H_2 : théoriquement il y a deux structures possibles pour $C_8H_6^{+\bullet}$ provenant de la réaction (2.24). Au début des années 90, le phénylacétylène était supposé être la structure la plus stable [87, 88, 90]. Ling *et al.* [91] ont tenté d'élucider la nature de l'ion $C_8H_6^{+\bullet}$ provenant du naphthalène et la combinaison de calculs théoriques et des mesures expérimentales montrèrent que deux structures étaient possibles : le benzocyclobutadiène et le phénylacétylène. Grâce à différentes techniques de spectrométrie de masse et notamment la spectrométrie CR (*Charge Reversal*), Schroeter *et al.* ont déduit expérimentalement que la structure pour $C_8H_6^{+\bullet}$ est celle du benzocyclobutadiène ionisé [92], ce qui a été confirmé théoriquement par Dyakov *et al.* [89]. La figure 2.9 montre les deux chemins énergétiques menant à la formation des deux structures moléculaires possibles pour $C_8H_6^{+\bullet}$. Toutes les valeurs des énergies sont relatives à l'isomérisation de l'azulène en naphthalène, processus non représenté sur la figure 2.9. Le premier chemin, pouvant partir de deux voies différentes repérées avec des flèches vertes, mène au cation benzocyclobutadiène. Cette voie peut raisonnablement être décrite comme une réaction de dissociation avec une unique barrière d'énergie, relative au niveau de l'état de transition TS24-P2 (95.3 kcal/mol par rapport à l'azulène, soit environ 4.1 eV). Le deuxième chemin partant en pointillés bleus correspond à la voie de formation du cation phénylacétylène. Après un déplacement des atomes d'hydrogène (étape 2 \rightarrow 17), un des deux cycles benzéniques s'ouvre (17 \rightarrow 25) et la réaction est suivie par l'élimination de C_2H_2 du cycle ouvert. L'énergie du produit est 89.7 kcal/mol (soit environ 3.9 eV), c'est l'énergie la plus haute de ce chemin réactionnel ; elle est également supérieure à celle de l'état final du premier chemin, 85.7 kcal/mol (3.7 eV) pour le benzocyclobutadiène, qui est le produit final le plus stable.

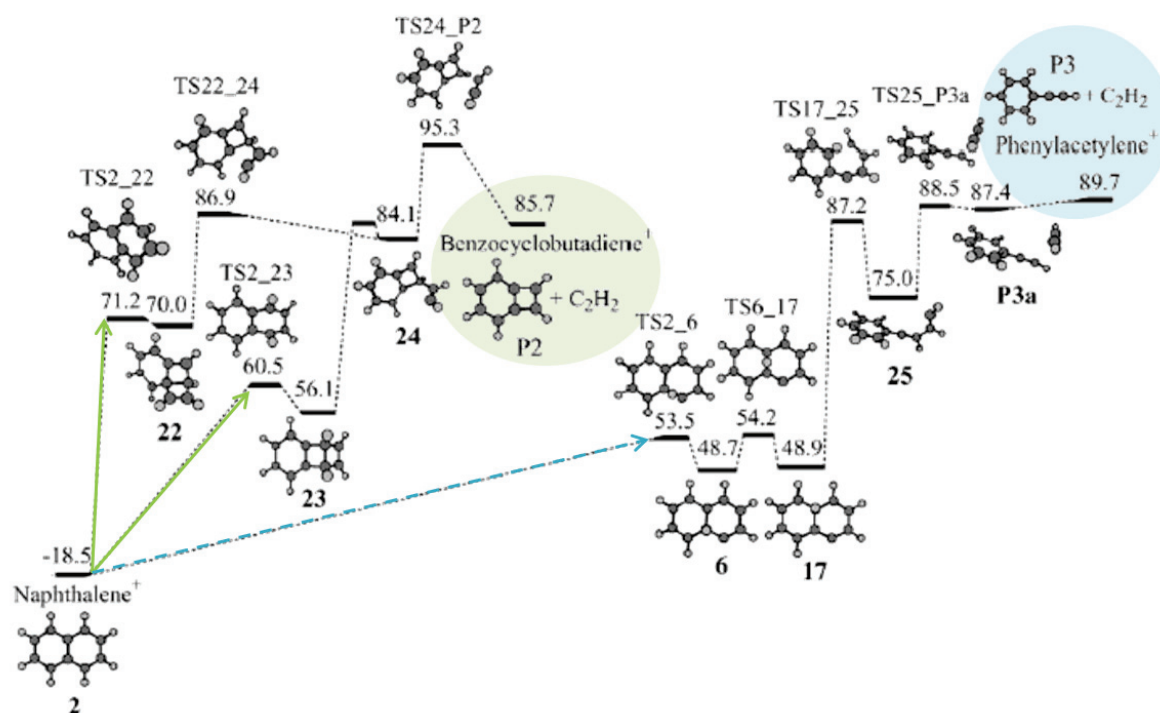


FIGURE 2.9 : Dissociation du cation naphthalène par élimination d'un molécule d'acétylène C_2H_2 . La photodissociation est initiée par la photoexcitation du cation azulène (non représenté sur la figure) qui s'isomérisse ensuite en naphthalène [89]. Les énergies de barrière sont en kcal/mol (1 kcal/mol \approx 0.043 eV).

Perte de H_2 : la perte d'une molécule de H_2 , caractérisée par la réaction (2.26), est initiée par la migration d'un atome d'hydrogène autour du cycle benzénique. Le groupe CH_2 peut alors éliminer la molécule de H_2 , avec une probabilité égale quelque soit la position du carbone sur le cycle benzénique. Le produit de dissociation $C_{10}H_6^+$ avec une triple liaison carbonée et celui avec la conversion d'un cycle benzénique en bicyclic de 5 et 3 atomes (dont 2 en commun) sont les produits les plus stables. La perte de H_2 est une voie en compétition avec la perte de H .

Perte de C_4H_2 : le fragment issu de la dissociation du cation naphthalène par la réaction (2.25) est attribué au cation benzène.

Les rapports de branchements relatifs aux différentes voies de dissociation du cation naphthalène varient avec l'énergie interne du cation, et ces variations sont tracées dans la figure 2.10 [89] pour une gamme d'énergie de 120 à 280 kcal/mol soit de 5.2 à 12.1 eV. Les rapports de branchement les plus importants concernent la perte d'un atome d'hydrogène et d'une molécule de C_2H_2 . Typiquement dans notre gamme d'énergie autour de 8 eV (180 kcal/mol), Dyakov *et al.* [89] ont prédit qu'environ 45% des cations naphthalène se dissociant perdent une molécule de C_2H_2 , 42% un atome d'hydrogène, 11% une molécule de H_2 et 3% une molécule de C_4H_2 . Dans toute la suite de notre étude sur le cation naphthalène, nous considérerons seulement les deux voies de dissociation principales, c'est-à-dire la perte de H ou d'une molécule de C_2H_2 .

La désexcitation d'une molécule isolée peut avoir lieu sur des temps longs : par exemple pour un cation naphthalène d'énergie entre 6 et 10 eV, à partir des $k_{\text{Diss}}(E)$ et des $k_{\text{Elec}}(E)$ on peut en déduire que le processus de dissociation a lieu sur une échelle de temps de 0.1 s à 0.1 μs et le refroidissement radiatif par fluorescence entre 10 ms et 0.1 ms. Le refroidissement radiatif par émission IR est quant à lui de l'ordre de la seconde. Afin d'étudier ces différents processus, il est nécessaire de pouvoir observer le comportement des molécules sur des temps longs, et donc de les piéger. C'est là tout l'intérêt du Mini-Ring, qui nous permet de stocker des paquets de particules chargées jusqu'à des temps de l'ordre de quelques centaines de millisecondes. Il faut donc étendre ce que nous venons de voir à un ensemble de molécules.

2.2 Refroidissement d'un ensemble de molécules

2.2.1 Dissociation d'un ensemble d'ions de distribution large en énergie interne

Dans le cas simple d'un ensemble d'ions de même énergie E , l'émission de neutres issus de la dissociation unimoléculaire, suit une loi exponentielle décroissante en fonction du temps. Nous allons montrer, en suivant l'analyse de l'article d'Hansen *et al.* [16], que la loi exponentielle n'est plus valide si l'on considère une distribution en énergie interne très large.

2.2.1.1 Évolution de la courbe de déclin suivant une loi de puissance t^{-1}

Considérons un ensemble d'ions moléculaires avec une distribution en énergie interne large et constante $g(E, t)$. A l'instant initial $t = 0$, la distribution en énergie $g(E, t = 0)$ est notée $g_0(E)$. Soit $k_{\text{Diss}}(E)$ le taux de dissociation des ions. L'évolution de la distribution en énergie interne des ions au cours du temps est déterminée par l'expression :

$$g(E, t) = g_0(E)e^{-k_{\text{Diss}}(E)t} \quad (2.27)$$

Par ailleurs, si $n(E, t)$ est la population d'ions dans l'intervalle en énergie $[E, E + \Delta E]$ (figure 2.12), alors :

$$n(E, t) = g(E, t)\Delta E \quad (2.28)$$

Par conséquent, le nombre de neutres $\Delta i(E, t) = -\Delta n(E, t)$ émis par la population d'ions $n(E, t)$ dans un intervalle de temps $[t, t + \Delta t]$ peut s'écrire en première approximation :

$$\Delta i(E, t) = -\frac{dg(E, t)}{dt}\Delta t\Delta E. \quad (2.29)$$

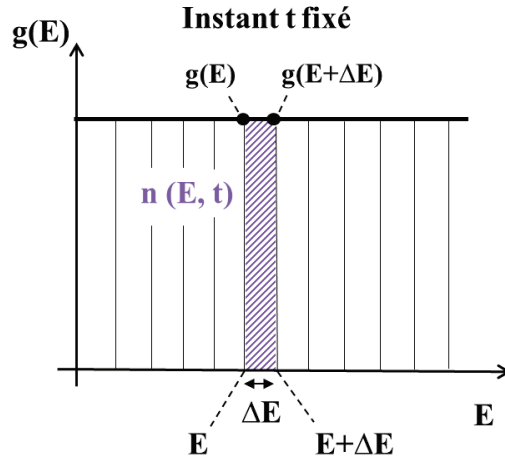


FIGURE 2.12 : Schéma à un instant t fixé d'une distribution en énergie interne des ions, $g(E)$, large et constante. La population d'ions dans l'intervalle en énergie $[E, E + \Delta E]$, $n(E, t)$, est définie comme l'aire sous la courbe $g(E)$ dans cette gamme d'énergie : $n(E, t) = g(E, t)\Delta E$

Donc :

$$\Delta i(E, t) = k_{\text{Diss}}(E)g(E, t)\Delta t\Delta E \quad (2.30)$$

Le nombre de neutres émis par une population d'ions d'énergie E par unité de temps s'écrit alors :

$$i(E, t) = \frac{\Delta i(E, t)}{\Delta t\Delta E} = k_{\text{Diss}}(E)g(E, t) \quad (2.31)$$

Les courbes de décroissance ou courbes de déclin représentent le nombre de neutres émis par toute la distribution en énergie en fonction du temps : cette grandeur appelée aussi taux d'émission en fonction du temps est notée $I(t)$. Elle est déterminée par l'intégration de $i(E, t)$ sur toutes les énergies E :

$$I(t) = \int_E i(E, t)dE = \int_E k_{\text{Diss}}(E)g_0(E)e^{-k_{\text{Diss}}(E)t}dE \quad (2.32)$$

Si la distribution initiale en énergie des ions était très étroite et centrée sur une énergie E_0 , $g_0(E) \propto \delta(E - E_0)$ et l'expression (2.32) nous montre que le taux d'émission $I(t)$ suivrait la loi connue en exponentielle décroissante avec un taux constant $1/k_{\text{Diss}}(E_0)$. La figure 2.13 illustre ce cas.

Au contraire, dans le cas où la distribution d'énergie $g_0(E)$ est large, $k_{\text{Diss}}(E)$ est une fonction qui croît rapidement avec l'énergie interne E de la molécule, ce qui implique que pour un temps fixé, la fonction $k_{\text{Diss}}(E)e^{-k_{\text{Diss}}(E)t}$ présente un maximum $(1/t)e^{-1}$ très prononcé pour une énergie E_m où $k_{\text{Diss}}(E_m) = 1/t$.

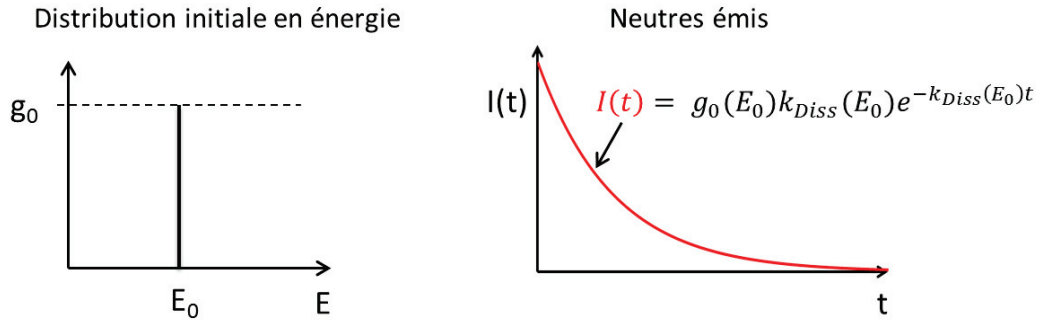


FIGURE 2.13 : Illustration de l'évolution en exponentielle décroissante du nombre de neutres émis (à droite en rouge) en fonction du temps, provenant de la dissociation d'un ensemble g_0 d'ions à l'énergie E_0 (à gauche sur la figure).

$I(t)$ peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I(t) \approx g_0(E_m) \frac{1}{t} e^{-1} \quad (2.33)$$

Soit :

$$I(t) \propto \frac{1}{t} \quad (2.34)$$

Le taux d'émission issu de la dissociation d'un ensemble d'ions moléculaires décrit par une distribution en énergie interne très large, est proportionnel à $1/t$. La figure 2.14, illustre cette évolution en montrant la contribution des populations d'ions d'énergie E . Le schéma de gauche représente une distribution en énergie interne $g(E)$ large et constante et le schéma de droite expose l'évolution du nombre de neutres émis pour chaque population d'énergie E en fonction du temps, $i(E, t)$. La droite rouge $I(t)$ résulte de l'intégration des neutres émis par toutes les populations d'ions de différentes énergies E ; cette droite est proportionnelle à t^{-1} .

Ce type de décroissance a été observé pour de nombreux ions moléculaires ou agrégats, comme par exemple Ag_5^- [16]. Ces derniers ont été produits avec une large énergie d'excitation dans une source à pulvérisation puis stockés dans l'anneau électrostatique ELISA. La courbe de décroissance du nombre de neutres détectés à chaque tour dans l'anneau est présentée dans la figure 2.15. Le déclin n'est pas exponentiel et s'ajuste avec une loi en $t^{-1.1}$, en conformité avec une distribution en énergie interne très large.

2.2.1.2 Écart à la loi en t^{-1}

En pratique, la distribution en énergie $g_0(E)$ n'est pas infiniment large et constante. La figure 2.16 illustre ainsi l'évolution du nombre de neutres émis par un ensemble d'ions avec une distribution en énergie du type distribution de Fermi-Dirac limitée à haute énergie ,

$$g_0(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_0}{\sigma}}} \quad (\text{figure 2.16 a}), \text{ ou à basse énergie, } g_0(E) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E-E_0}{\sigma}}} \quad (\text{figure 2.16 b}).$$

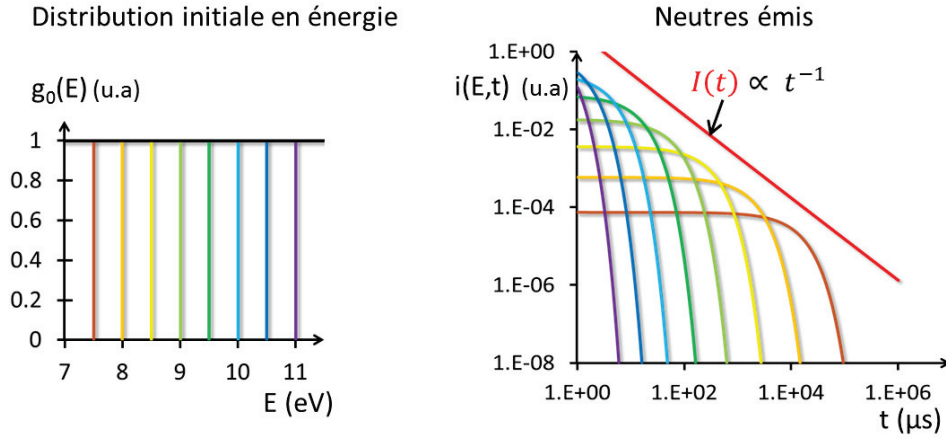


FIGURE 2.14 : Illustration de la contribution de chaque population d'ions d'énergie E , à l'évolution en t^{-1} du nombre total de neutres émis (à droite en rouge) en fonction du temps, provenant de la dissociation d'un ensemble d'ions avec une distribution $g_0(E)$ large et constante en énergie (à gauche sur la figure). Pour une meilleure observation des courbes, le graphique à droite est en échelle logarithmique.

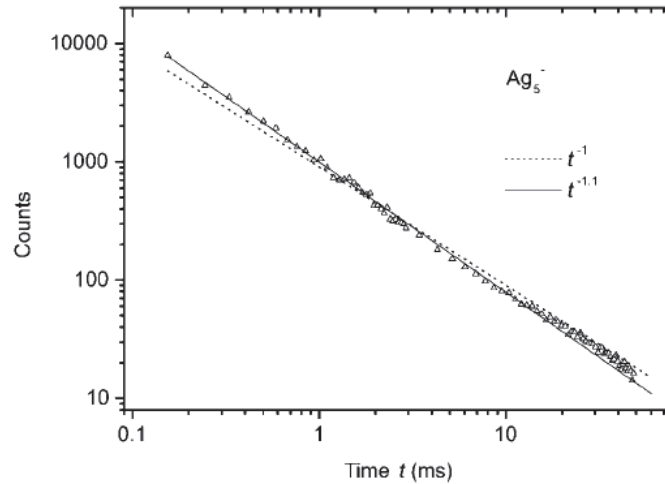


FIGURE 2.15 : Figure tirée de l'article d'Hansen *et al.* [16] représentant le nombre de neutres détectés à chaque tour des anions d'agrégats Ag_5^- stockés dans ELISA et provenant d'une source à pulvérisation. Le déclin proche d'une loi en t^{-1} , s'ajuste avec une puissance 1.1.

Si nous considérons la distribution en énergie $g_0(E)$ représentée sur la figure 2.16 a), il y a moins d'ions à haute énergie que dans le cas de la distribution large constante, donc le nombre de neutres émis aux temps courts est réduit et la courbe de déclin s'écarte de la loi de puissance en t^{-1} . Nous introduisons un facteur de décroissance, nommé α , qui permet de caractériser la courbe de déclin. La courbe de décroissance figure 2.16 a) se caractérise alors aux temps courts par une loi de puissance du type $t^{-\alpha}$ avec $\alpha < 1$. La distribution à basse énergie étant large et constante, on retrouve pour les temps plus longs une courbe de déclin suivant la loi de puissance en t^{-1} . Pour la distribution figure 2.16 b), large et constante à haute énergie, la courbe de déclin suit la loi $t^{-\alpha}$ avec $\alpha = 1$ aux temps courts mais $\alpha > 1$ aux temps longs en raison de la chute du nombre d'ions de la distribution quand l'énergie diminue.

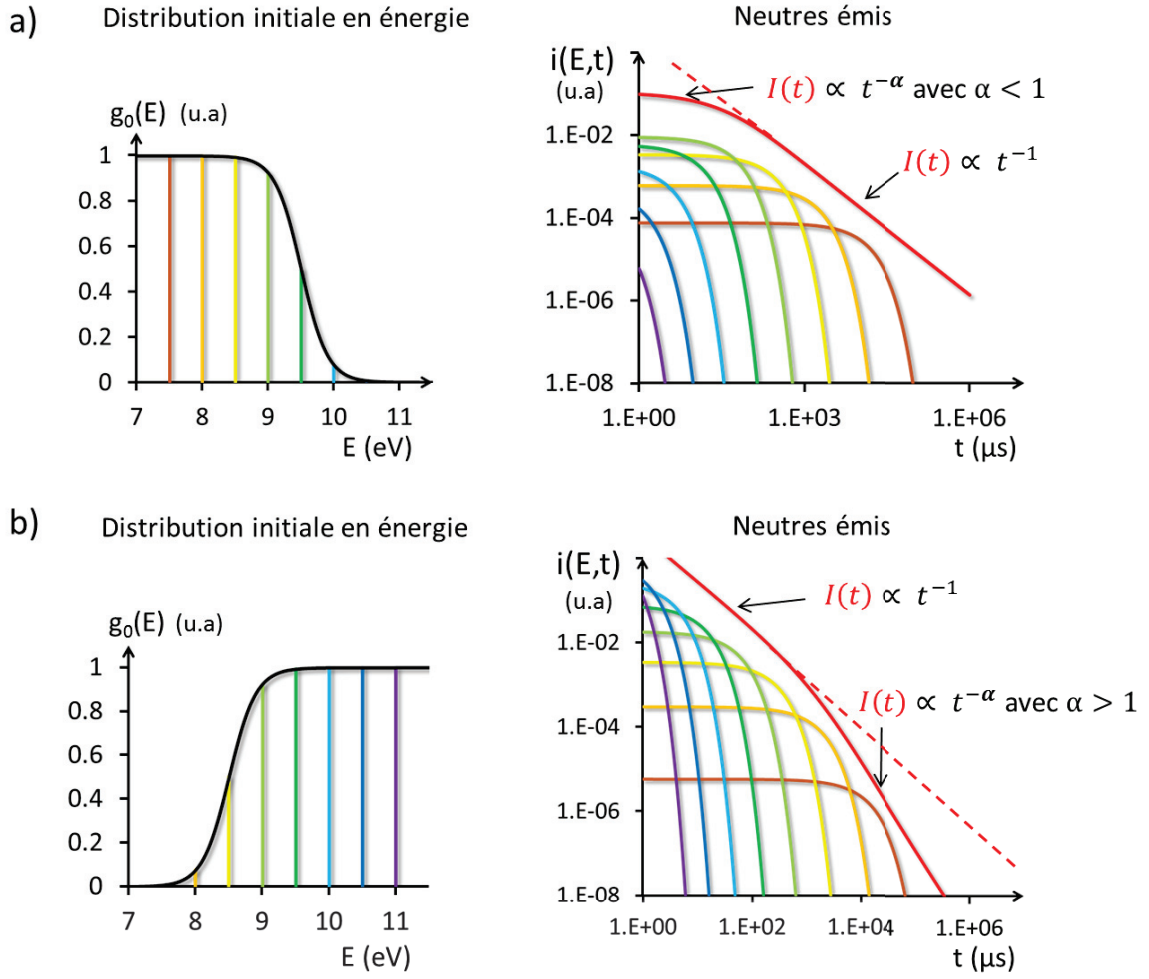


FIGURE 2.16 : Illustration de l'évolution du nombre de neutres émis par un ensemble d'ions avec une distribution en énergie $g_0(E)$ de type Fermi-Dirac. a) Distribution du type $g_0(E) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E-E_0}{\sigma}}}$. b) Distribution du type $g_0(E) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{E-E_0}{\sigma}}}$. E_0 et σ sont des constantes.

2.2.2 Exemple de refroidissement dans la littérature

2.2.2.1 Compétition entre la dissociation et le refroidissement radiatif

Pour les cations PAH, le refroidissement radiatif caractérisé par l'émission de photons est un processus en compétition avec la dissociation. Il a été observé que la courbe de déclin peut dévier de la loi en t^{-1} à partir d'un temps caractéristique où le nombre de neutres émis chute. Ce temps caractéristique, τ , appelé "quenching time", précise le temps à partir duquel le refroidissement radiatif devient le processus de refroidissement dominant. L'étude de la dissociation de plusieurs acides aminés par Andersen *et al.* [23] met en évidence cette compétition. La figure 2.17 en est un exemple et montre l'évolution du nombre de neutres détectés dû à la dissociation des cations de phénylalanine protonée stockés dans l'anneau électrostatique ELISA sur 100 ms.

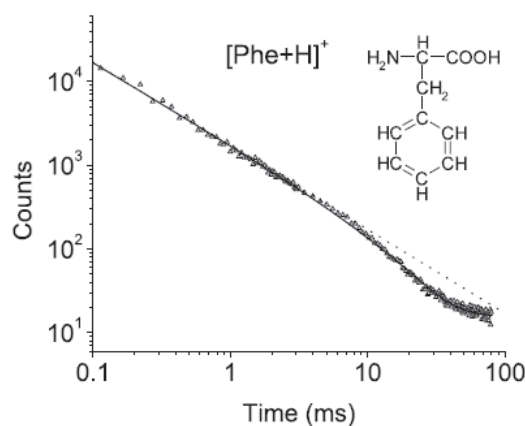


FIGURE 2.17 : Évolution du nombre de particules neutres détectées pour le stockage sur 100 ms dans l'anneau électrostatique ELISA, de phénylalanine protonée [23]. La ligne en pointillée est proportionnelle à t^{-1} et la ligne continue représente l'ajustement des données expérimentales par la fonction $I(t) = N (t/\tau)^\delta (e^{t/\tau} - 1)^{-1} + K$ avec quatre constantes $K = 17$, $N = 144$, $\delta = 0.2$ et $\tau = 13$ ms le "quenching time", temps à partir duquel le refroidissement radiatif devient dominant.

Les symboles caractérisent les points expérimentaux et la ligne en pointillés est proportionnelle à t^{-1} . La décroissance initiale est due à la dissociation statistique des cations excités, avec une large distribution en énergie interne. Après 10 ms, le signal dévie de la loi en t^{-1} et le nombre de neutres détectés chute, ce qui signe la présence d'un processus de refroidissement radiatif. Andersen *et al.* [23] propose un ajustement de la courbe de déclin $I(t)$, par la fonction :

$$I(t) = N (t/\tau)^\delta (e^{t/\tau} - 1)^{-1} + K \quad (2.35)$$

avec N une constante de normalisation, K une constante relative à la dissociation par collision dans l'anneau et τ le "quenching time", déterminé expérimentalement. Aux temps courts $t < \tau$, la loi de puissance est de la forme $t^{-1+\delta}$, avec δ une constante caractérisant la déviation à la loi en t^{-1} . Cet ajustement est représenté sur la figure 2.17 en ligne noire avec les paramètres $N = 144$, $K = 17$, $\delta = 0.2$ et $\tau = 13$ ms.

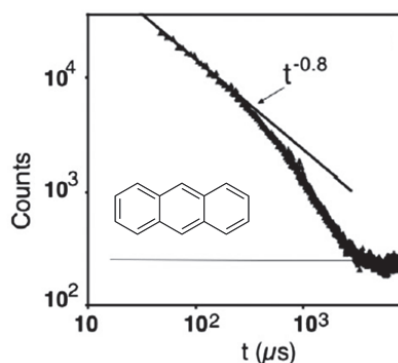


FIGURE 2.18 : Évolution temporelle du nombre de neutres émis par les cations anthracène $C_{14}H_{10}^+$ accélérés à 10 keV et stockés dans le Mini-Ring pendant des cycles de 10 ms ; la courbe présente une intégration des neutres sur $3 \cdot 10^5$ cycles. Pour les temps courts, la décroissance suit approximativement une loi de puissance en $t^{-0.8}$ puis le "quenching" est observé [93].

L'étude de la dissociation du cation PAH anthracène, $C_{14}H_{10}^+$, par Martin *et al.* [93], révèle le même type de comportement : la figure 2.18 présente la décroissance du nombre de neutres émis par les cations anthracène accélérés à 10 keV et stockés dans le Mini-Ring pendant $3 \cdot 10^5$ cycles de 10 ms. La courbe de déclin suit une loi de puissance en $t^{-0.8}$ ($\delta = 0.2$) aux temps courts, puis la dominance du refroidissement radiatif au bout d'un temps $\tau \simeq 0.3$ ms induit une chute du nombre de neutres émis.

2.2.2.2 Mise en évidence de l'influence du refroidissement radiatif IR

Des résultats récents mettant en évidence le refroidissement IR de petits agrégats de carbone stockés dans l'anneau TMU ont été obtenus par Najafian *et al.* [29]. Ils ont mesuré de trois manières différentes et indépendantes le refroidissement radiatif IR des anions C_7^- , en parallèle avec des simulations Monte-Carlo (MC) tenant compte du refroidissement radiatif IR des ions. Les neutres détectés sont ceux produits par détachement électronique : $C_7^- \rightarrow C_7 + e^-$. Les mesures que nous présentons ici se basent sur l'évolution du nombre de neutres émis en fonction de l'instant de photo-excitation et de la longueur d'onde du laser utilisé. La figure 2.19 représente sous forme de symbole le nombre de neutres détectés

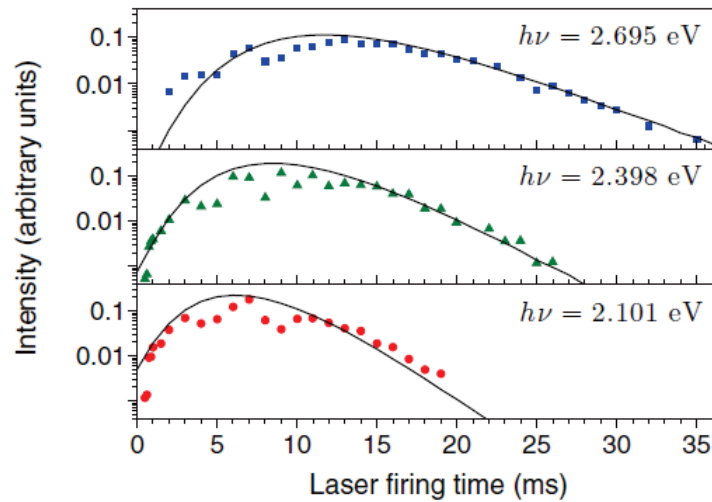


FIGURE 2.19 : Évolution du nombre de neutres détectés dans les cinq tours après l'excitation laser de C_7^- qui varie de 0.5 à 35 ms après l'injection des ions dans l'anneau, pour trois énergies de photon différentes. Les symboles représentent les mesures expérimentales et la ligne continue la simulation MC. Les données expérimentales d'une part sont normalisées à l'intensité du signal avant excitation laser. L'expérience et la simulation sont normalisées avec une constante arbitraire pour chaque énergie de photon pour une meilleure comparaison des courbes [29].

dans les cinq tours après l'excitation laser qui varie de 1 à 35 ms après l'injection des ions dans l'anneau, pour trois énergies de photon différentes : 2.695 eV, 2.398 eV et 2.101 eV. Les lignes continues représentent les simulations obtenues par un modèle tenant compte des effets du refroidissement radiatif IR. Pour une énergie de photon donnée, les trois courbes se décrivent par une première partie croissante aux temps courts et décroissantes aux temps plus longs. Ce comportement général est similaire à celui mesuré pour C_5^- un an avant par Goto

et al. [94] et fournit des informations sur la forme de la distribution en énergie interne et sa variation temporelle, c'est-à-dire le refroidissement de l'ensemble des ions stockés.

Le rendement de neutres détectés change avec l'instant de l'excitation laser, et ceci quelque soit l'énergie du photon laser : comme la distribution en énergie ne peut pas changer par déplétion après environ 5 ms (car le nombre de neutres détectés expérimentalement a atteint le niveau de bruit de fond dû à la neutralisation par les collisions sur le gaz résiduel, cf Fig1 [29]), la seule voie de refroidissement justifiant ce changement de rendement suivant le temps d'excitation après 5 ms de stockage, est le refroidissement radiatif. L'accord entre l'expérience et la simulation, confirme l'existence du refroidissement radiatif IR pour les anions C_7^- et son influence sur l'évolution de la distribution en énergie des ions au cours du temps.

2.2.2.3 Compétition entre le refroidissement radiatif par fluorescence et le détachement électronique

Le mécanisme de refroidissement par transitions radiatives électroniques de petits anions moléculaires excités a été mis en évidence par une étude expérimentale d'Ito *et al.* [30]. C_6^- et C_6H^- ont été stockés dans l'anneau de TMU et l'évolution du nombre de neutres émis par photo-excitation induisant un détachement électronique a été étudié ($C_6^- \rightarrow C_6 + e^-$ et $C_6H^- \rightarrow C_6H + e^-$). La figure 2.20 rassemble les données expérimentales concernant C_6H^- (spectre a) et C_6^- (spectre b), pour plusieurs temps de photo-excitation. Pour le spectre a), chaque point représente la moyenne du rendement de neutres sur deux tours consécutifs dans l'anneau, et la décroissance est normalisée à la moyenne du rendement de neutres du premier et deuxième tour dans l'anneau. Pour le spectre b), la décroissance est normalisée à la somme du nombre de neutres détectés lors du premier tour. Les lignes continues représentent les courbes simulées. La décroissance du nombre de neutres pour C_6^- est très rapide par rapport à celle de C_6H^- dont la décroissance plus lente s'explique simplement par le détachement électronique post-excitation. Pour C_6H^- , la variation de la décroissance de neutres avec le temps d'excitation laser est due à la présence de refroidissement radiatif IR, qui induit une diminution de l'énergie interne des ions stockés au cours du temps. Pour C_6^- , la décroissance très rapide ne peut pas s'expliquer simplement par un fort détachement électronique, car si c'était le cas cela signifierait que les anions C_6^- sont encore très chauds même après 90 ms. Ito *et al.* justifient ce phénomène rapide par la présence d'un refroidissement radiatif électronique de type fluorescence récurrente. L'énergie dissipée dans la transition électronique est assez grande pour stabiliser l'anion contre un détachement électronique. Cette différence de comportement entre les deux anions est due à une structure interne (niveaux électroniques) différente. La présence d'un niveau électronique lié de basse énergie pour C_6^- , permet un refroidissement radiatif électronique de fluorescence après un processus de conversion interne inverse. La présence de ce refroidissement radiatif électronique peut bloquer d'autres processus physiques comme ici le détachement électronique.

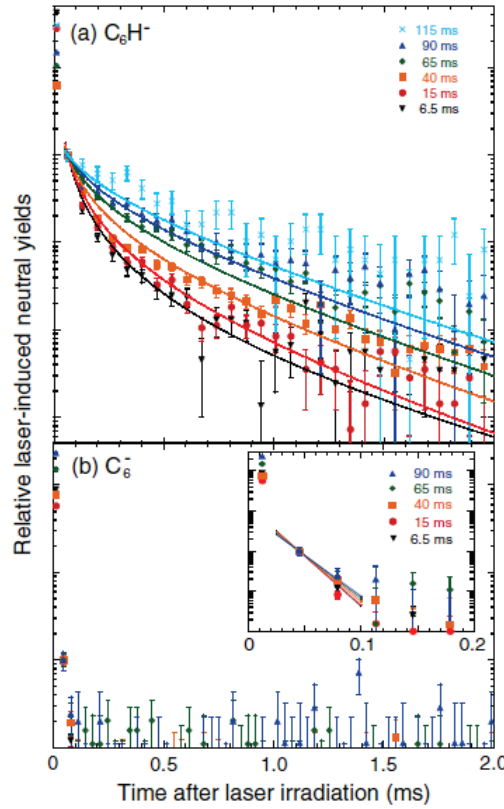


FIGURE 2.20 : Évolution du nombre de neutres émis suite à une photo-excitation à 350 nm au temps t , $t = 6.5 - 115$ ms pour C_6H^- (a) et $t = 6.5 - 90$ ms pour C_6^- (b). a) Chaque point représente la moyenne du rendement de neutres sur deux tours consécutifs, et la décroissance est normalisée à la moyenne du rendement de neutres du premier et deuxième tour dans l'anneau. b) La décroissance est normalisée à la somme du nombre de neutres détectés lors du premier tour. Les lignes continues représentent les courbes simulées [30].

2.2.3 Évolution temporelle de la distribution en énergie interne des ions au cours du refroidissement

Les processus de dissociation, de refroidissement IR et de fluorescence mènent à une évolution temporelle spécifique de la distribution en énergie des ions. Cette partie a pour but d'illustrer l'évolution temporelle de cette distribution en énergie interne suivant le processus de refroidissement mis en jeu.

2.2.3.1 Influence du refroidissement par dissociation

Soit $g(E, t)$ la distribution en énergie des ions à l'instant t , et $g(E, t + \Delta t)$ celle à l'instant $t + \Delta t$ avec $\Delta t > 0$. Pour caractériser la distribution, nous définissons l'énergie seuil E_s comme l'énergie où la distribution $g(E, t)$ atteint sa valeur maximum $g(E, t)_{max}$ divisée par e , à l'instant t :

$$g(E_s, t) = \frac{g(E, t)_{max}}{e} \quad (2.36)$$

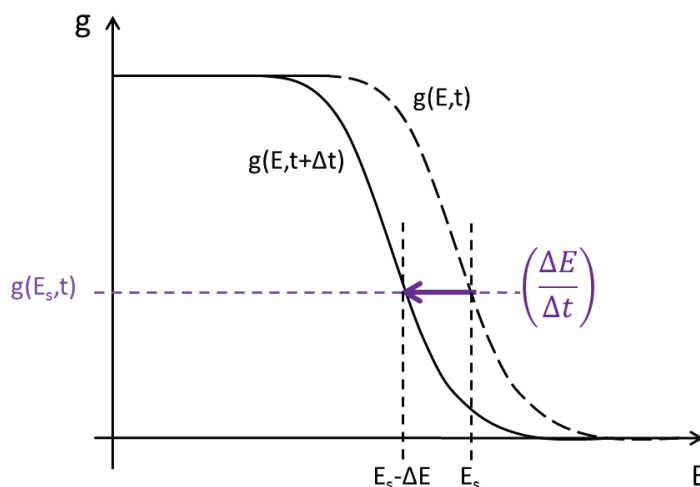


FIGURE 2.21 : Illustration du décalage temporel du seuil en énergie dû au phénomène de dissociation, avec une vitesse de déplacement $\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)$.

La figure 2.21 illustre l'évolution de la distribution en énergie $g(E, t)$ d'une population d'ions due au refroidissement par dissociation. La distribution en énergie $g(E, t)$ est représentée au temps t en pointillés, et au temps $t + \Delta t$ en trait plein. La probabilité de dissociation augmentant avec l'énergie de l'ion, il y a une déplétion de la population à haute énergie au cours du temps. On observe un décalage de l'énergie seuil E_s vers les basses énergies, avec une vitesse $\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)$. La dissociation à l'instant t de la population d'énergie E , induit un dépeuplement à l'énergie E : si l'ion d'énergie E se dissocie, il perd un fragment neutre et ne fait donc plus partie de l'ensemble des cations naphthalène $C_{10}H_8^+$. La situation est différente si l'ensemble d'ions se refroidit radiativement.

2.2.3.2 Refroidissement radiatif d'un ensemble de molécules

Le refroidissement radiatif IR et de fluorescence d'un ion se caractérise par la diminution de son énergie interne E suite à l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$. Le refroidissement radiatif induit un dépeuplement à l'énergie E , mais ils induisent également un peuplement à l'énergie $E - h\nu$, avec $h\nu$ l'énergie du photon émis lors de la transition radiative. L'ion qui se refroidit garde alors la même structure moléculaire et reste piégé dans l'anneau de stockage avec une énergie interne diminuée de celle du photon émis. Dans le cas du refroidissement par fluorescence d'un ion d'énergie E , il y a donc une croissance de la population à l'énergie $E - h\nu_{El}$ et pour le refroidissement IR à l'énergie $E - h\nu_{IR}$.

Cependant, en ordre de grandeur, un photon IR a une énergie 10 fois plus faible qu'un photon de fluorescence : typiquement, $h\nu_{El} \simeq 2$ eV et $h\nu_{IR} \simeq 0.14$ eV pour le cation naphthalène. Cette différence induit que le front à haute énergie de la distribution est non seulement soumis au dépeuplement des ions se refroidissant radiativement par l'émission d'un photon IR et électronique, mais aussi au repeuplement des ions s'étant refroidit par émission IR à cause de

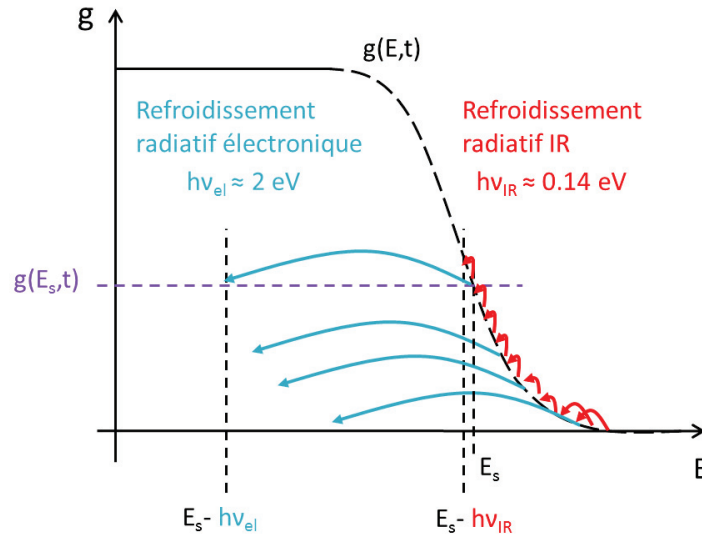


FIGURE 2.22 : Illustration du dépeuplement/repeuplement dû au refroidissement radiatif IR et électronique, sur la distribution en énergie interne d'un ensemble de molécules. $h\nu_{IR} \approx 0.14$ eV correspond à l'énergie typique d'un photon émis lors du refroidissement IR d'un cation naphtalène et $h\nu_{el} \approx 2$ eV lors de son refroidissement électronique.

la faible énergie emportée par le photon. La figure 2.22 illustre ce dépeuplement/repeuplement subit à l'instant t par le front et l'énergie seuil E_s de la distribution en énergie interne des ions, suite au refroidissement radiatif IR (petites flèches rouges) et électronique (grandes flèches bleues).

Taux de refroidissement radiatif IR et électronique

Pour un ensemble de molécules d'énergie interne E , Boissel *et al.* [66] définissent un taux de refroidissement radiatif IR et un taux de refroidissement radiatif électronique, noté ici $\eta_{IR}(E)$ et $\eta_{Elec}(E)$, respectivement. Ces taux de refroidissement indiquent qu'au cours du temps, l'énergie interne de chaque molécule d'énergie E décroît en suivant une loi exponentielle de constante de temps $1/\eta_{IR}(E)$ pour le refroidissement IR et $1/\eta_{Elec}(E)$ pour le refroidissement électronique. Ils s'expriment sous la forme :

$$\eta_{IR}(E) = \frac{1}{E} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{IR} \quad \eta_{Elec}(E) = \frac{1}{E} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{Elec} \quad (2.37)$$

Cas du refroidissement radiatif IR

$(dE/dt)_{IR}$ représente la vitesse moyenne de décalage en énergie de la distribution en énergie de l'ensemble d'ions, due à toutes les transitions IR possibles. Ce rapport est défini

par l'expression :

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{IR} = \sum_i \sum_v k_{i,v} h\nu_i \quad (2.38)$$

avec $k_{i,v}$ défini par l'équation (2.9) et $h\nu_i$ le quanta d'énergie IR du mode i .

Physiquement, pour un ensemble de molécules avec la même énergie E , $\eta_{IR}(E)$ correspond au rapport entre la puissance totale émise par toutes les molécules et le nombre de molécules dans l'ensemble considéré. Les calculs réalisés par Boissel *et al.* [66], indiquent par exemple pour un ensemble de cations anthracène d'énergie E comprise entre 2 et 10 eV, un taux de refroidissement IR moyen quasi constant $\eta_{IR}(E) = \eta_{IR} \simeq 2 \text{ s}^{-1}$. Ces calculs sont basés sur les fréquences déterminées théoriquement par Szczepanski *et al.* et reportées dans l'article de Boissel *et al.* [66] Table II. Pour le cas du naphtalène, molécule très proche de l'anthracène au niveau de sa structure, Boissel *et al.* ont calculé dans le même article le taux de refroidissement avec des fréquences IR déterminées par trois groupes différents : ce taux de refroidissement est pour les 3 cas quasi-constant pour des énergies de cations entre 2 et 10 eV, mais diffère d'un ordre de grandeur entre chaque cas. Ces écarts importants pour un même cation révèlent la difficulté de la détermination des taux de refroidissement des molécules complexes. Nous choisirons, en accord avec le choix de Boissel *et al.* de considérer le taux de refroidissement basé sur les fréquences IR déterminées par Szczepanski [73], soit $\eta_{IR}(E) = \eta_{IR} \simeq 1.3 \text{ s}^{-1}$, proche de la valeur pour l'anthracène ($\eta_{IR} \simeq 2 \text{ s}^{-1}$).

La vitesse de décalage en énergie moyenne due au refroidissement radiatif IR, $(dE/dt)_{IR}$, peut ainsi être calculée à partir de l'équation (2.37) :

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{IR} = \eta_{IR} E \quad (2.39)$$

Cas du refroidissement radiatif électronique

Par analogie avec l'émission IR, lors d'une transition électronique chaque molécule émet un photon de longueur d'onde $h\nu_{El} = 2 \text{ eV}$ avec un taux caractéristique $\tau = \frac{1}{k_{Elec}(E)}$.

Le rapport $\left(\frac{dE}{dt}\right)_{Elec}$ peut alors s'écrire :

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{Elec} \simeq h\nu_{El} \frac{1}{\tau} \simeq h\nu_{El} k_{Elec}(E) \quad (2.40)$$

Le taux de refroidissement par fluorescence, $\eta_{Elec}(E)$ défini par l'équation (2.37) peut alors s'exprimer en fonction du taux de transition électronique $k_{Elec}(E)$ et de l'énergie du photon émis lors de la transition $h\nu_{El}$:

$$\eta_{Elec}(E) \simeq \frac{1}{E} h\nu_{El} k_{Elec}(E) \quad (2.41)$$

Les définitions des différents taux ($k_{\text{Diss}}(E)$, $k_{\text{Elec}}(E)$, $\eta_{\text{IR}}(E)$ et $\eta_{\text{Elec}}(E)$) ainsi que la vitesse moyenne de décalage de la distribution ($\Delta E/\Delta t$) seront utilisées lors de l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux dans le chapitre 5.

Conclusion sur le refroidissement des PAH

Ce deuxième chapitre a permis de présenter les différents processus de refroidissement auxquels sont soumis les PAH. Le cas des molécules isolées excitées a été abordé, avec les transferts d'énergies radiatifs ou non radiatifs pouvant avoir lieu suite à une photo-excitation. La Redistribution Intramoléculaire de l'énergie Vibrationnelle (IVR) et la Conversion Interne (IC) sont des processus complexes et rapides (10^{-8} - 10^{-12} s) impliquant des couplages entre niveaux électroniques et vibrationnels. La Conversion Interne Inverse (IIC), quant à elle, serait à la base du refroidissement par "fluorescence de Poincaré". Les différentes voies de refroidissement pour les cations moléculaires de PAH, fortement dépendant de leur énergie interne, ont ensuite été étudiées. Le refroidissement radiatif électronique ou de fluorescence d'une molécule, est caractérisé par l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_{\text{El}}$ typiquement de l'ordre de l'eV et le refroidissement radiatif IR par l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_{\text{IR}}$ typiquement de l'ordre du dixième d'eV. Le refroidissement par dissociation a ensuite été présenté : dans le cas des PAH, les deux voies de fragmentation majoritaires sont la perte de H et de C_2H_2 . L'étude des processus de refroidissement nécessite l'observation des particules sur des temps longs, ce qui se traduit expérimentalement par le piégeage de petits paquets d'ions moléculaires : l'étude des processus de refroidissement d'un ensemble de molécules doit alors être considéré. Nous avons vu que la dissociation au cours du temps d'un ensemble d'ions de distribution large en énergie est caractérisé par une courbe de déclin suivant une loi de puissance en t^{-1} ; des déviations à cette loi ont lieu si la distribution en énergie n'est plus large et constante, ou bien si la dissociation est en compétition avec d'autres processus de refroidissement comme le refroidissement radiatif. La dissociation et le refroidissement radiatif d'un ensemble de molécule mènent à l'évolution de la distribution en énergie interne au cours du temps, avec des contributions différentes. Enfin pour caractériser quantitativement le refroidissement radiatif d'un ensemble de molécules, nous avons défini les taux de refroidissement radiatif IR $\eta_{\text{IR}}(E)$ et électronique $\eta_{\text{Elec}}(E)$ que nous déterminerons dans le chapitre 5.

Le chapitre suivant présente le dispositif expérimental qui permet de stocker un ensemble de cations PAH sur des temps allant jusqu'à plusieurs centaines de millisecondes, afin de sonder l'évolution temporelle de leur distribution en énergie interne et ainsi étudier leur refroidissement.

Dispositif expérimental pour l'expérience Mini-Ring

Sommaire

3.1	L'ionisation des molécules, la sélection et l'injection	63
3.1.1	L'aimant de sélection	64
3.1.2	Injection et stockage des ions dans le Mini-Ring	66
3.1.3	Optique d'injection	67
3.2	Le stockage des ions	67
3.2.1	Les éléments constitutifs du Mini-Ring	67
3.2.2	Trajectoire des ions dans l'anneau	69
3.2.3	Ajustement des paramètres de stockage	71
3.3	La détection des neutres	72
3.3.1	Le détecteur sensible en temps et en position : PSD	72
3.3.2	Le channeltron	76
3.4	L'excitation Laser	76
3.4.1	Description du dispositif	77
3.4.2	Caractéristiques du pulse laser	79
3.4.3	Mesure du profil du faisceau d'ions par superposition avec le faisceau laser	81
3.5	Le système d'acquisition	83

Le dispositif de stockage entièrement électrostatique nommé Mini-Ring a été développé en 2008 à Lyon. Il permet de stocker les particules chargées sur des temps longs jusqu'à plusieurs centaines de millisecondes et est donc particulièrement bien adapté pour étudier les processus de refroidissement moléculaires. Inspiré du premier anneau électrostatique ELISA et basé sur le concept du dispositif "ConeTrap", le Mini-Ring a été conçu de manière compacte avec seulement quatre déflecteurs électrostatiques et deux miroirs coniques et combine ainsi les avantages des anneaux de stockage (ESR) et des trappes (EIBT).

La première partie du chapitre présente l'ionisation des molécules, la sélection des ions et leur injection. Les molécules sont ionisées dans une source ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) puis extraites avec une énergie cinétique de 12 keV. Un aimant permet de sélectionner les ions en fonction de la racine carrée du rapport masse sur charge, puis un hacheur forme des paquets d'ions avec une largeur temporelle typique de 1 μ s. Les ions passent ensuite dans

un système de focalisation et par une fente réglable avant d'être injectés dans l'anneau. Le chemin entre la source d'ions et le Mini-Ring est appelé *la ligne de faisceau*. La figure 3.1 présente une photographie de l'expérience Mini-Ring ainsi qu'un schéma simplifié.

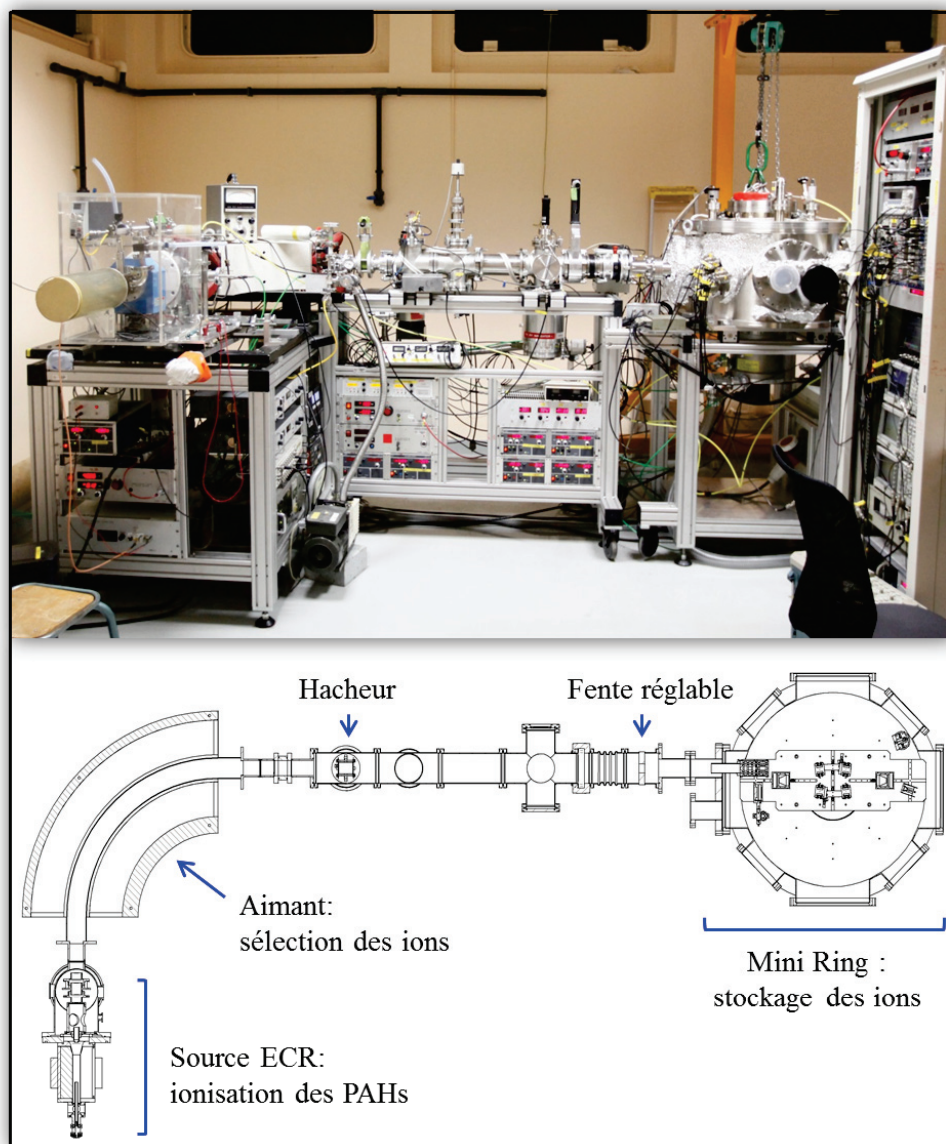


FIGURE 3.1 : Photographie et schéma simplifié de l'expérience Mini-Ring.

Le stockage des ions est abordé dans la deuxième partie : la constitution et le fonctionnement du Mini-Ring sont détaillés. Durant le stockage, les ions ont une probabilité non nulle de se dissocier ou de rencontrer une molécule de gaz résiduel : des particules neutres sont émises. La troisième partie est consacrée à la détection de ces particules neutres. Deux détecteurs complémentaires sont utilisés dans nos expériences : un détecteur sensible en position (PSD) constitué de galettes de microcanaux et un channeltron. Comme dans le principe de la spectroscopie d'action, une excitation laser est utilisée pour venir sonder la distribution en énergie interne des ions à un instant donné : le dispositif d'excitation laser est décrit dans la

quatrième partie. Toutes les données sont enregistrées grâce à deux systèmes d'acquisition qui seront l'objet de la cinquième partie.

3.1 L'ionisation des molécules, la sélection et l'injection

La source d'ions utilisée est une source à Résonance Cyclotron Électronique [95, 96] (ECR) Nanogan. Ce type de source a été créé à la fin des années 60 par l'équipe de R. Geller dans les laboratoires du CEA à Grenoble [97]. Un schéma de la source ECR utilisée est présenté figure 3.2.

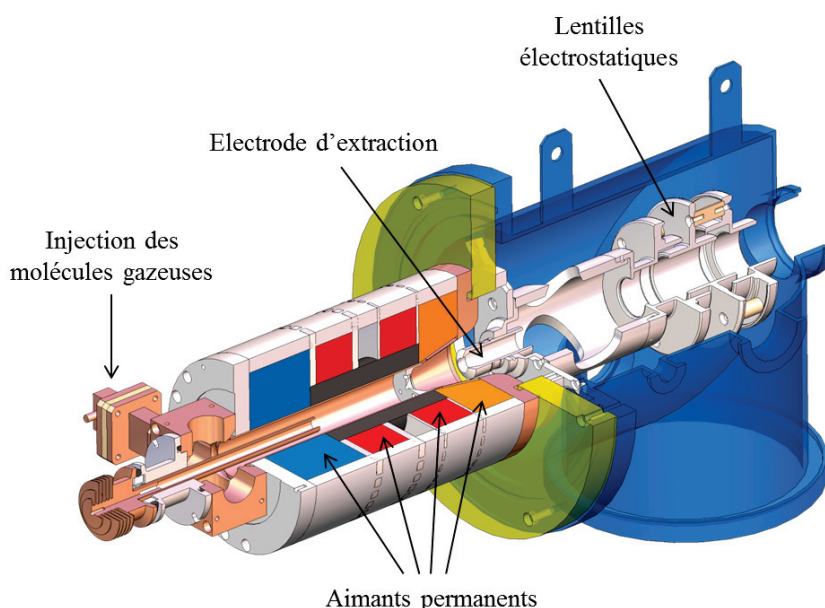


FIGURE 3.2 : Vue schématique de la source ECR utilisée.

Les molécules de PAH étudiées sont achetées à Sigma Aldrich sous forme de poudre dont la pureté est d'environ 99%, et sont utilisées sans purification supplémentaire. La poudre est déposée dans un tube métallique connecté au four de la source qui chauffe les molécules jusqu'à leur sublimation ; dans le cas de l'anthracène par exemple, la température du four est d'environ 60 °C. Dans le cas du naphthalène, il n'y a pas besoin de chauffer, les molécules solides sont déposées dans un compartiment sous vide et se subliment facilement à température ambiante sous la pression $P = 10^{-6}$ mbar. Le gaz de molécules à ioniser est confiné dans la source, et un plasma où cohabitent neutres, ions et électrons est amorcé. L'ajout d'un gaz porteur comme l'argon est parfois nécessaire pour initier le plasma. Les aimants permanents produisent un champ magnétique axial (figure 3.3 a) et un champ magnétique radial (figure 3.3 b) permettant de confiner le plasma dans une structure dite à minimum-B [97] où l'intensité du champ magnétique est minimum au centre et augmente à partir de là dans toutes les directions.

Les trajectoires des électrons de charge e et de masse m sont des spirales s'enroulant autour des lignes de champ magnétique à la fréquence cyclotron $\omega_c = eB_c/m$. L'injection d'une onde électromagnétique de haute fréquence $f_{HF} = 10$ GHz induit l'existence d'une surface

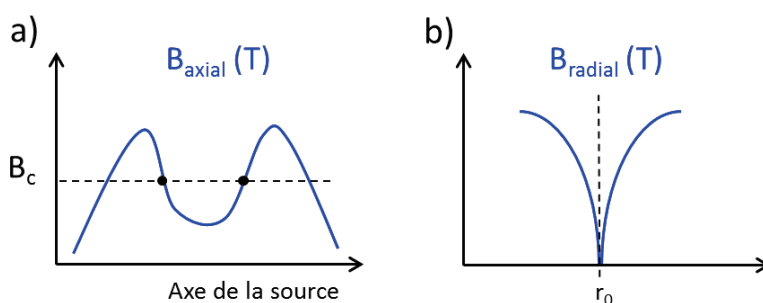


FIGURE 3.3 : a) : Champ magnétique axial le long de la source, avec B_c correspond au champ magnétique de résonance cyclotronique b) : Champ magnétique radial, avec r_0 correspondant au centre de la source.

de résonance telle que $\omega_{HF} = 2\pi f_{HF} = \omega_c$; les électrons approchant cette surface sont efficacement accélérés. L'ionisation des molécules du plasma est réalisée par les collisions inélastiques avec les électrons accélérés. Pour produire des ions multichargés les électrons doivent être suffisamment énergétiques donc accélérés pour ioniser les couches profondes. Ainsi la puissance de la source HF et la pression dans la source sont deux paramètres réglables essentiels. Comme nous le verrons pas la suite, la distribution en énergie interne des ions formés dans la source est relativement large, et un contrôle sur cette distribution en énergie peut être grossièrement obtenu en faisant varier les conditions de puissance et de pression dans la source.

L'extraction de ces ions est permise par une différence de potentiel ΔV entre la source portée à 12 kV et l'électrode d'extraction reliée à la masse. L'énergie des ions de charge q est ainsi fixée à $q\Delta V = 12$ keV. Récemment, nous avons fait une modification au niveau de la source en plaçant un diaphragme sur l'électrode plasma dans le but d'avoir une meilleure définition du faisceau d'ions.

3.1.1 L'aimant de sélection

Après extraction, le faisceau est focalisé par une lentille électrostatique avant de pénétrer dans un aimant de sélection de rayon $R = 49.5$ cm et d'angle 90° . Le champ magnétique B est calculé par un programme LabVIEW qui permet de balayer le courant injecté dans les bobines de l'aimant par pas de $\Delta I = 0.5$ mA. Le spectre de masse des ions formés dans la source ECR peut ainsi être obtenu en mesurant le courant de particules en sortie de l'aimant par une cavité de Faraday placée au milieu de la ligne de faisceau : il s'agit d'un détecteur de charges constitué principalement d'une électrode réceptrice isolée reliée à un pico-amperemètre. Typiquement un courant d'une centaine de nanoampère est mesuré en sortie de l'aimant pour le cation naphthalène.

On observe sur le spectre de masse figure 3.4 centré sur le cation naphthalène, que la perte de H, de 2H et de H_2 ainsi que la perte d'une molécule de C_2H_2 s'avèrent être les voies de dissociation principales. Le pic à la droite de celui du cation naphthalène correspond à l'isotope du cation naphthalène avec 9 C_{12} et 1 C_{13} ; de la même manière le pic à droite du fragment

$(\text{Naph} - \text{C}_2\text{H}_2)^+$ correspond à la présence d'un carbone C_{13} . Sur ces spectres de masse il est possible de distinguer deux espèces dont la masse diffère de 1 uma.

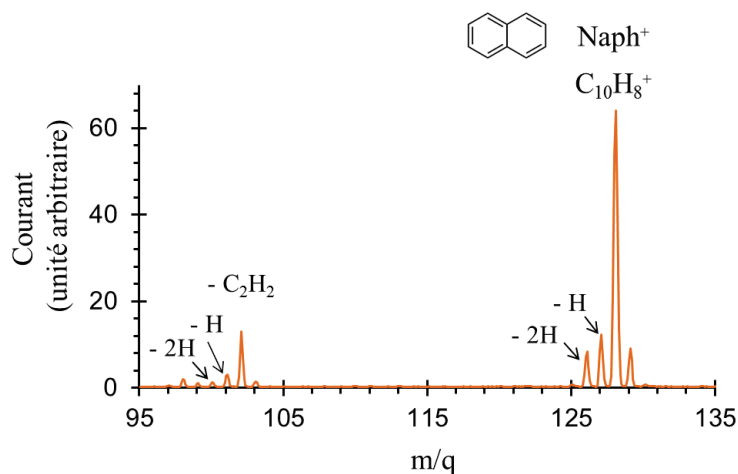


FIGURE 3.4 : Spectre de masse du cation naphthalène noté Naph^+ et de ses fragments.

La figure 3.5 présente trois spectres de masse que j'ai réalisés en ionisant des molécules de naphthalène avec trois conditions de source différentes ; les spectres sont normalisés à l'intensité du pic du cation naphthalène. Le spectre a) a été réalisé avec une basse puissance HF, $P_{HF} = 0.7 \text{ W}$, et une basse pression $P = 4.6 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Pour obtenir le spectre b), la puissance est augmentée à $P_{HF} = 2.2 \text{ W}$, alors que pour obtenir le spectre c), plus de gaz de naphthalène est injecté pour augmenter la pression. Nous observons qu'une augmentation de P_{HF} (spectre b figure 3.5) induit un plus grand nombre de fragments : le cation naphthalène n'est pas très stable et se fragmente facilement dans la source. En effet, une augmentation de la puissance de l'onde induit une augmentation de la norme du champ électrique et les électrons acquièrent ainsi une plus grande accélération dans le plasma : l'énergie échangée avec les molécules de naphthalène lors des collisions est plus grande, donc l'ionisation ainsi que la fragmentation sont plus importantes. La présence de ces nombreux fragments reflète la large distribution en énergie d'excitation des ions $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ et $\text{C}_{10}\text{H}_8^{2+}$ dans la source. Par conséquent, si nous voulons stocker un fragment du cation naphthalène il s'agit de bonnes conditions de source, mais elles ne sont pas optimales pour étudier le cation lui-même. L'effet de l'augmentation de la pression dans la source sur le spectre de masse c) figure 3.5, peut s'expliquer par un nombre de collisions plus fréquentes entre les électrons et les molécules de naphthalène. En raison de la densité plus élevée de naphthalène, le libre parcours moyen des électrons est diminué, les collisions sont donc moins énergétiques et seule l'ionisation simple du naphthalène a lieu. Cependant cette condition de haute pression est risquée car si les électrons perdent trop d'énergie le plasma peut s'éteindre. Ainsi, dans le but d'étudier le cation naphthalène dans des conditions stables, nous travaillons avec une puissance de l'onde électromagnétique plutôt basse et une pression dans la source basse également, comme dans le cas du spectre a) figure 3.5. La comparaison de ses trois spectres nous amène aussi à la conclusion que la distribution en énergie interne du cation naphthalène peut varier un peu suivant les conditions de source ; nous reparlerons de la forme de cette distribution en énergie dans le chapitre 5.

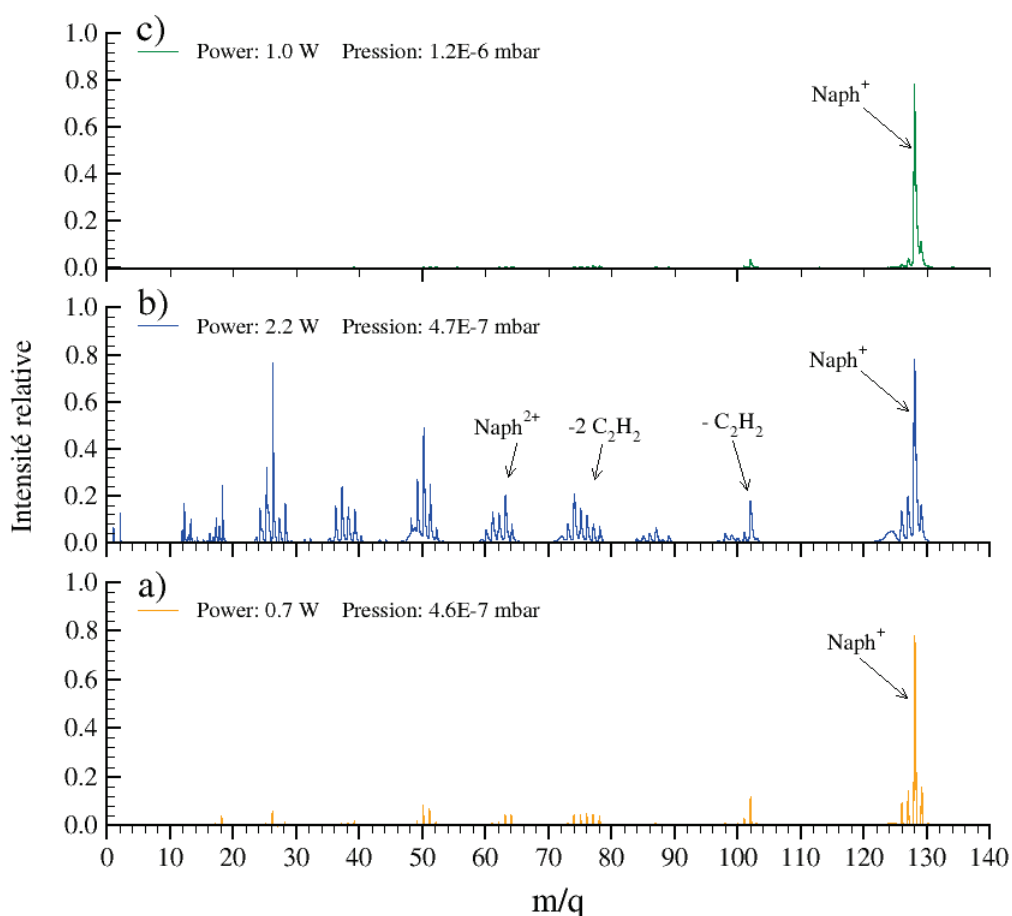


FIGURE 3.5 : Influence de la puissance et de la pression sur la production d'ions dans la source. Les spectres sont normalisés à l'intensité du pic du cation naphthalène. Spectre a) : basse puissance et basse pression. b) : haute puissance et basse pression. c) : basse puissance et haute pression.

3.1.2 Injection et stockage des ions dans le Mini-Ring

En sortie de l'aimant, le faisceau continu d'ions est pulsé grâce à un système de déviateurs électrostatiques consistant en deux électrodes parallèles, appelé "hacheur" ou "buncheur". Il permet de former des paquets d'ions appelés "bunches", de largeur temporelle fixe typique de 1 μs . Si aucune tension n'est appliquée sur les électrodes, le faisceau d'ions traverse le hacheur ; cependant si une des deux électrodes est sous une haute tension, typiquement 130 V et l'autre est à 0 V, le faisceau d'ions est dévié et ne continue pas dans la ligne de faisceau. Le temps de charge et décharge du hacheur doit être suffisamment court pour ne pas perturber l'injection des ions dans le Mini-Ring. Dans notre cas, ce temps est inférieur à 100 ns pour produire sans trop de perturbations des paquets d'ions de quelques microsecondes. Cette largeur temporelle du paquet d'ions est choisie inférieure à la période de révolution du paquet dans l'anneau (qui est pour le cation naphthalène de 5.6 μs) pour deux raisons principales : d'une part la période de révolution des ions dans l'anneau devient facilement mesurable et d'autre part il est beaucoup plus simple de différencier le bruit de fond et donc de l'éliminer. Les paquets d'ions à injecter dans l'anneau ont une largeur temporelle typique de 1 μs .

3.1.3 Optique d'injection

Avant d'entrer dans l'anneau, le paquet d'ions passe par une fente réglable qui permet de limiter si besoin le diamètre du faisceau puis par un système de focalisation composé d'une double lentille unipotentielle et d'un déflecteur formé de quatre secteurs d'un même cylindre métallique. Ce système, représenté sur la figure 3.6 a un rôle important puisqu'il conditionne le faisceau d'ions avant le stockage. La double lentille constituée des 6 éléments électrostatiques L_i ($i = 1 - 6$) permet de focaliser le faisceau d'ions. Le déflecteur cylindrique permet de modifier verticalement et horizontalement la direction du faisceau. Ainsi, la position et l'angle d'injection du faisceau d'ions peuvent être réglés finement.

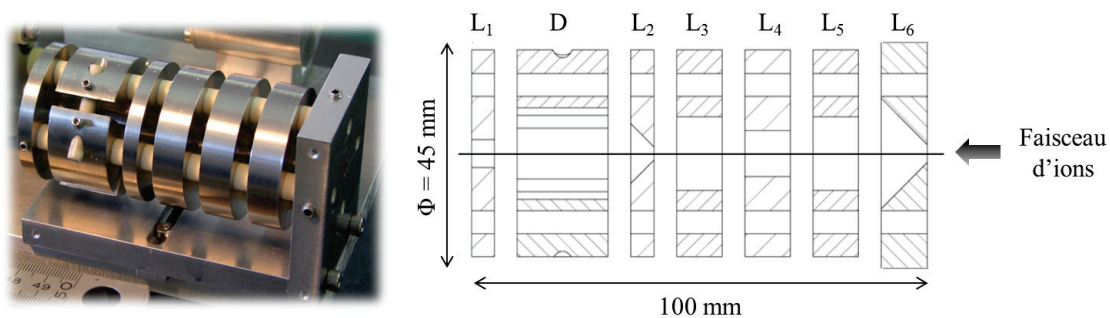


FIGURE 3.6 : Système de focalisation du faisceau d'ions : double lentille de Einzel électrostatique et déflecteurs cylindriques.

3.2 Le stockage des ions

L'anneau de stockage entièrement électrostatique nommé Mini-Ring permet de stocker des ions sur des temps longs de l'ordre de plusieurs centaines de millisecondes. Pour étudier le refroidissement des molécules, il faut limiter tous les phénomènes modifiant la structure interne et énergétique de ces molécules. Par exemple, pour limiter l'importance des collisions, le Mini-Ring est placé dans une chambre à vide à 2.10^{-9} mbar (photographie figure 3.7 a).

3.2.1 Les éléments constitutifs du Mini-Ring

La structure du Mini-Ring est représentée sur la photographie figure 3.7 b) et sur le schéma figure 3.8 : l'anneau mesure environ 50 cm de long par 20 cm de large et est principalement composé de quatre déflecteurs électrostatiques ($D_1 - D_4$) et de deux miroirs coniques ($C_1 - C_2$). Chaque déflecteur est constitué de deux plaques parallèles observables sur la figure 3.7 c), portées à des tensions opposées (typiquement 1900 V) et inclinées de 7° par rapport à la direction du faisceau d'ions incident pour optimiser le stockage. Les miroirs coniques (figure 3.7 d), sont composés d'électrodes coniques entourées d'un blindage porté à la masse [57].

L'injection dans l'anneau se fait suivant un axe passant par le milieu des déflecteurs D_1 et D_2 . Au moment de l'injection, le potentiel de D_1 est abaissé à 0 V afin de ne pas dévier le

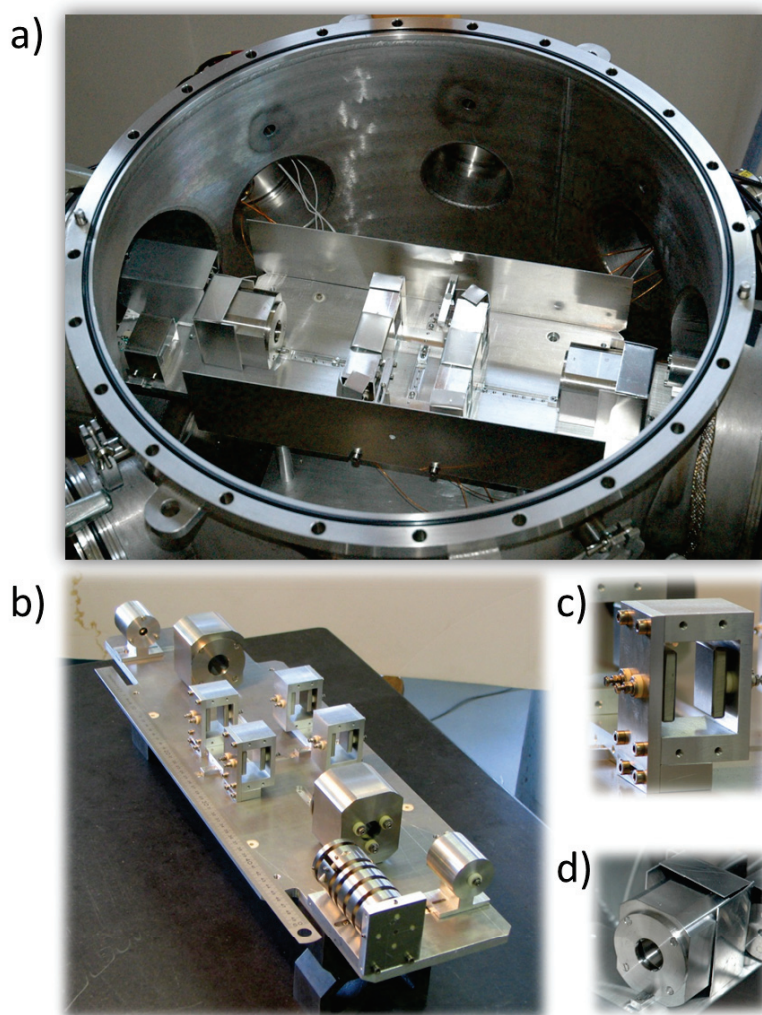


FIGURE 3.7 : Photographie du dispositif de stockage des ions. a) Chambre à vide contenant le Mini-Ring. b) Mini-Ring. c) Déflecteur électrostatique du Mini-Ring. d) Miroir conique du Mini-Ring.

faisceau. Le paquet d'ions est ensuite successivement dévié par D_2 , C_1 , D_3 , D_4 et C_2 ; il faut pendant ce temps rétablir la tension de D_1 pour obtenir au final le piégeage des ions dans l'anneau. Les tensions typiques appliquées aux déflecteurs V_D et aux miroirs coniques V_C pour des ions accélérés à 12 keV sont : $V_D = \pm 2$ kV et $V_C = \pm 16$ kV. La tension appliquée au déflecteur D_1 n'est volontairement pas rétablie quand nous souhaitons mesurer le courant d'ions après un tour dans l'anneau avec la cavité Faraday présente sur le schéma de la figure 3.8. Un soin particulier a été porté pour faire coïncider l'axe des cônes avec l'axe du trou d'entrée des ions dans le cône, au centième de millimètre près. Cet ajustement est crucial pour le bon fonctionnement en réflexion symétrique du miroir conique.

Durant leur stockage, les ions ont une probabilité non nulle de se dissocier et d'émettre des particules neutres. Celles qui sont émises à travers C_1 peuvent être détectées par le channeltron, et celles émises entre D_3 et D_4 peuvent être collectées par le détecteur sensible en position (PSD). Le fonctionnement de ces détecteur est explicité dans la partie 3.3. Après s'être dissociés, les ions fils dont l'énergie cinétique ne correspond plus aux conditions de

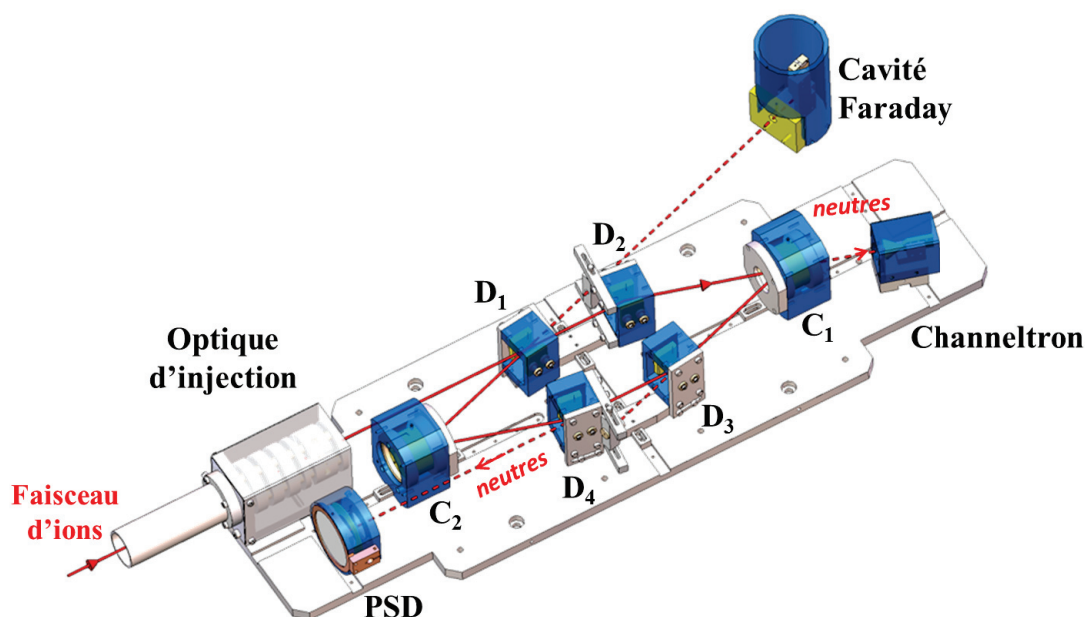


FIGURE 3.8 : Trajectoire schématique des ions (trait plein) dans le Mini-Ring. Le channeltron et les MCPs détectent les neutres émis dans les directions en pointillés. La cavité faraday mesure le courant d'ions après un tour dans l'anneau. C_n ($n=1-2$) désigne les miroirs coniques électrostatiques et D_n ($n=1-4$) les déflecteurs électrostatiques.

stockage sont éjectés de l'anneau. Ceci est vrai pour les petits PAH comme le naphtalène ou l'anthracène, mais pour ceux de masse plus importante comme le pyrène ou le coronène, l'ion fils peut rester stocké pendant encore un ou deux tours. De manière générale, à l'intérieur de l'anneau restent donc seulement les ions qui ne se sont encore jamais dissociés spontanément ou qui n'ont encore jamais subi de collisions avec une molécule de gaz résiduel. La trajectoire de ces ions dans l'anneau peut être visualisée dans des conditions particulières.

3.2.2 Trajectoire des ions dans l'anneau

Les éléments électrostatiques doivent être réglés finement pour optimiser le stockage : en particulier l'angle d'injection dans les cônes, le bon parallélisme de $D_1 - D_2$ avec $D_3 - D_4$ et la trajectoire entre C_2 et D_1 pour que le faisceau réinjecté se superpose au faisceau d'ions initial. Les réglages des tensions appliquées sur les différentes électrodes de l'anneau ont été optimisés en ligne grâce à la visualisation directe de la trajectoire du faisceau sur le premier tour.

La photographie présentée figure 3.9 a été obtenue avec un temps d'intégration de 10 s, en stockant sur un tour des cations d'argon Ar^+ d'énergie 12 keV avec un courant de 4 μA , en présence de diazote N_2   la pression $P_{\text{N}_2} = 2.10^{-4}$ mbar. La lumière bleue-violette, nous permettant de visualiser la trajectoire des ions Ar^+ dans l'anneau, est émise lors de la désexcitation des molécules de N_2 et/ou lors de la désexcitation des ions Ar^+ . Si nous diminuons la quantité de N_2 , nous n'observons plus la trajectoire : la lumière violette correspond donc à de la fluorescence suite aux collisions entre Ar^+ et N_2 .

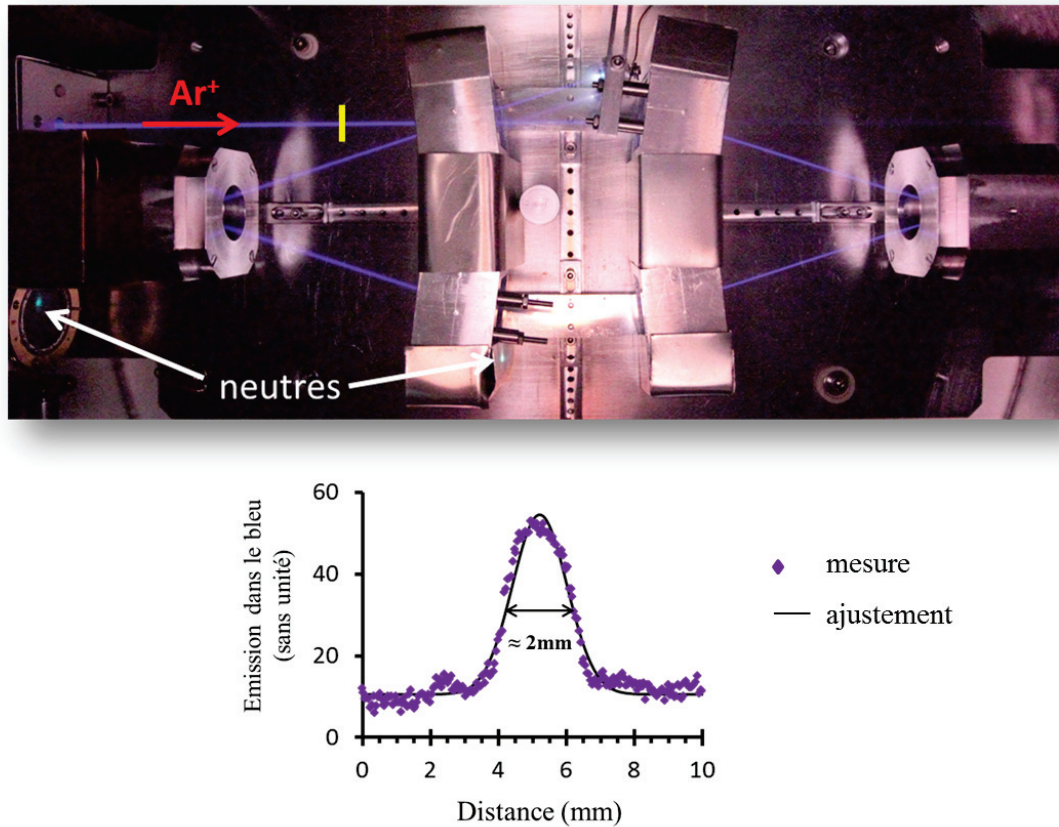


FIGURE 3.9 : Photographie de la trajectoire des ions Ar^+ ($4 \mu A$, 12 keV) dans le Mini-Ring : temps d'exposition 10 s, stockage sur un tour, en présence de N_2 ($P_{N_2} = 2.10^{-4} \text{ mbar}$). L'impact des neutres (Ar^+ neutralisés par collision) est visible sur le côté de D_4 et sur la surface du détecteur. Le segment jaune correspond à l'endroit où le profil du faisceau, représenté sous la photographie, a été mesuré (logiciel Mesurim [98]).

Le faisceau d'ions est limité par le diamètre du trou d'extraction à la sortie de la source et par la fermeture de la fente avant l'entrée dans l'anneau. La photographie de la figure 3.9 nous permet d'estimer le diamètre du faisceau d'ions, connaissant les distances précises entre les éléments électrostatiques : le profil du faisceau, que j'ai mesuré grâce au logiciel Mesurim [98], est tracé sous la photographie. Ce logiciel se base sur l'intensité des longueurs d'onde des pixels sur la photographie, en fonction de la position du pixel. Cependant, cette méthode nous permet d'estimer grossièrement le profil du faisceau car la qualité des résultats dépend en partie de la qualité de la numérisation et des incertitudes dues à l'angle de prise de vue. De plus, le faisceau n'a pas un profil constant au long du stockage car la présence des éléments électrostatiques induit l'existence de points de focalisation où le faisceau est plus fin. Le diamètre du faisceau est ainsi estimé avec cette méthode à $\phi = (2 \pm 1) \text{ mm}$. Une autre méthode, plus précise pour déterminer le profil du faisceau est présentée dans la partie 3.4.3.

3.2.3 Ajustement des paramètres de stockage

Le stockage des ions dans l'anneau ne dépendant que du rapport énergie cinétique sur charge de l'ion, il est nécessaire de connaître l'énergie avec une bonne précision. Or suivant les conditions de source, la tension du plasma peut varier et entraîner une variation de l'énergie cinétique des ions. Il est donc nécessaire d'ajuster la tension d'extraction des ions de la source pour obtenir les meilleures conditions de stockage. Dans les tests que j'ai effectués, la tension d'extraction des cations naphthalène a été balayée avec un pas de 10 eV autour de 12 kV, tout en gardant constantes les valeurs des potentiels appliqués aux éléments électrostatiques de l'anneau. L'évolution du nombre de neutres détectés par seconde par le détecteur (PSD) en fonction de la tension d'extraction est tracée sur la figure 3.10.

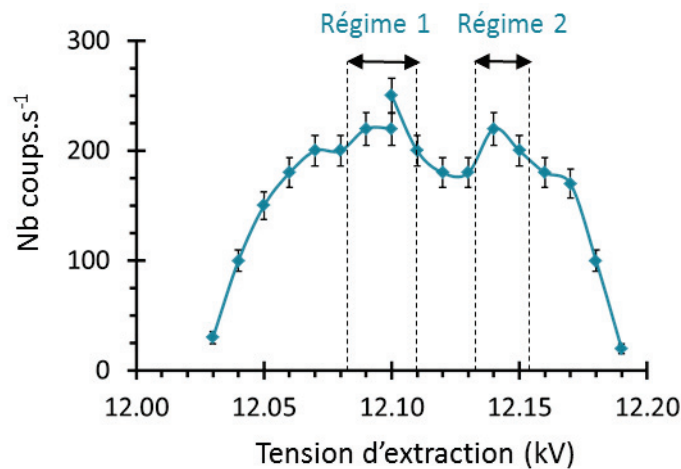


FIGURE 3.10 : Évolution du nombre de coups sur le détecteur (PSD) en fonction de la tension d'extraction des ions à la sortie de la source. Deux régimes de stabilité sont mis en évidence. Les barres d'erreur tiennent compte de l'erreur statistique de comptage $N(\sqrt{N})$.

Les régimes de stabilité correspondent aux zones où le nombre de neutres est le plus élevé : deux régimes de stabilité sont observables dans notre expérience, le premier pour une tension d'extraction autour de 12.10 kV et le deuxième autour de 12.14 kV. Si on impose une tension d'extraction de 12.12 kV, valeur dans le creux entre les deux régimes de la figure 3.10, nous observons un mauvais stockage du faisceau caractérisé par l'apparition de doubles pics sur le spectre d'évolution temporelle du nombre de neutres détectés. Si on impose au contraire une tension d'extraction située sur un côté extrême de la courbe présentée, la moindre perturbation va entraîner une variation de l'énergie cinétique des ions et induire un mauvais stockage. Il faut donc se placer dans un des deux régimes de stabilité mis en évidence sur la figure 3.10 lorsque l'on stocke le cation naphthalène. Cette étude est à réaliser à chaque fois que l'on change de molécule à ioniser dans la source car le potentiel plasma va être différent et il faudra alors retoucher légèrement l'énergie cinétique des ions extraits de la source pour optimiser le stockage. En pratique, il faut même rechercher les régimes de stabilité à chaque fois que la source change de régime ou que le plasma s'éteint, car même si la molécule à ioniser reste la même, le plasma recréé n'est jamais parfaitement identique.

L'énergie cinétique des ions est donc un paramètre très important pour le stockage et elle doit être ajustée à 10 eV près.

3.3 La détection des neutres

Durant le stockage, les ions ont une probabilité non nulle d'interagir avec une molécule de gaz résiduel ou bien de se dissocier s'ils ont une énergie interne suffisante, par une des voies principales c'est à dire perdre un H, deux H, ou une molécule de C_2H_2 . Les particules neutres créées par dissociation ou échange de charges avec le gaz résiduel entre D_2 et C_1 et entre les déflecteurs D_3 et D_4 ne sont pas déviées et sont détectées à chaque tour respectivement par le détecteur channeltron et le détecteur sensible en temps et en position.

3.3.1 Le détecteur sensible en temps et en position : PSD

Le PSD, *Position Sensitive Detector*, est un détecteur sensible au temps où la particule est détectée et à sa position à la surface du détecteur. Il détecte les neutres émis dans l'axe $D_3 - D_4$. Il faut souligner que le nombre de neutres détectés est donc sous-estimé : avec une telle configuration nous détectons au mieux environ un sixième (rapport approximatif entre la distance $D_3 - D_4$ et un tour complet) des neutres émis par le paquet d'ions durant le stockage.

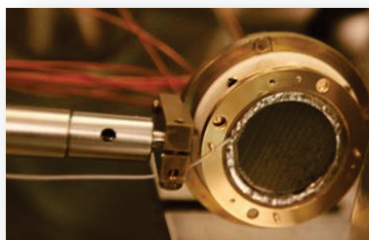


FIGURE 3.11 : Photographie du PSD utilisé, détecteur sensible en temps et en position des particules détectées. Il est composé de galettes de microcanaux (MCPs) associées à une anode résistive.

Une photographie du détecteur est présentée sur la figure 3.11. Il est composé de deux galettes de microcanaux (MCPs pour *Micro Channel Plates*) de 25 mm de diamètre disposées en chevron et d'une anode résistive. Associé à un analyseur de position, le modèle 2401B de Quantar Technology INC (Californie), il permet la détection et la localisation à deux dimensions de particules qui l'impactent avec une énergie cinétique suffisante.

3.3.1.1 Détection spatiale des neutres

Les MCPs jouent le rôle d'un multiplicateur d'électrons : une particule neutre, issue de la dissociation d'un ion stocké, arrivant sur la galette avec une vitesse suffisante, extrait un électron à un point précis de la galette. Cet électron est accéléré et déclenche une cascade électronique avec un gain de l'ordre de 10^3 par galette, donc de 10^6 électrons au total pour une particule neutre incidente. Ces charges arrivent sur l'anode résistive, diffusent, et sont collectées aux quatre coins de l'anode. Chaque signal est amplifié puis envoyé à l'analyseur de position qui calcule la position de la particule incidente à partir de la répartition des

charges à la surface de l'anode et délivre deux signaux analogiques : l'amplitude de l'un est proportionnel à la position X de la charge sur la galette, l'autre à Y. Ces deux signaux sont convertis en signaux numériques par un convertisseur analogique numérique (ortec ADC 811), et l'image de la position du neutre sur la galette peut être affichée par l'intermédiaire du logiciel Kmax [99].

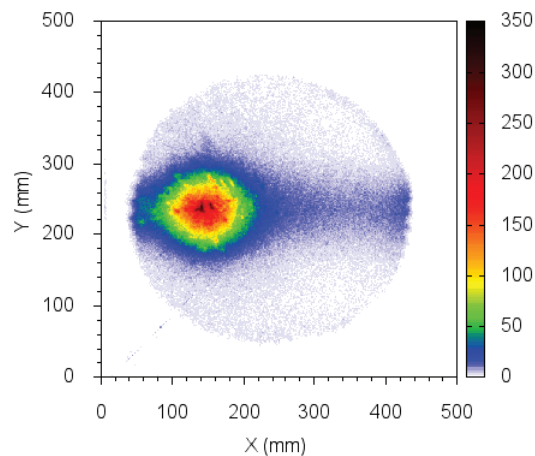


FIGURE 3.12 : Image représentant le nombre de neutres émis par $C_{10}H_8^+$ et détectés en fonction de la position sur la galette de microcanaux

La figure 3.12 représente l'image de la position sur les MCPs des neutres émis par les cations naphthalène $C_{10}H_8^+$. Plus il y a de neutres détectés à un endroit de la galette, plus la couleur sur l'image tend vers le rouge puis le noir. Une grille polarisée négativement est disposée devant le détecteur pour d'une part empêcher des électrons parasites de venir toucher le détecteur, et d'autre part pour repousser vers l'intérieur du détecteur les électrons créés par la cascade électronique qui seraient susceptibles de quitter le détecteur.

3.3.1.2 Détection temporelle des neutres

Lorsque le signal en position X et Y est créé, un pulse TTL est généré par l'analyseur de position. Ce signal est utilisé pour la mesure en temps de la particule neutre détectée. Tous les signaux relatifs au temps de détection des particules ont donc un retard identique dû aux processus électroniques qui ont lieu entre l'arrivée réelle du neutre sur la galette et la génération du signal TTL. Le signal de référence en temps pour chaque cycle étant la création du paquet d'ions, les mesures de temps sont donc relatives et le retard électronique n'a pas d'influence. La figure 3.13 représente l'évolution du nombre de neutres émis par $C_{10}H_8^+$ et détectés par les MCPs en fonction du temps, à chaque tour du paquet d'ions dans l'anneau. Environ $7.2 \cdot 10^5$ cycles de 5 ms ont été nécessaires à l'acquisition de ce spectre. Les pics sur le spectre sont espacés régulièrement avec un temps correspondant à la période de rotation des ions dans l'anneau soit $5.6 \mu s$.

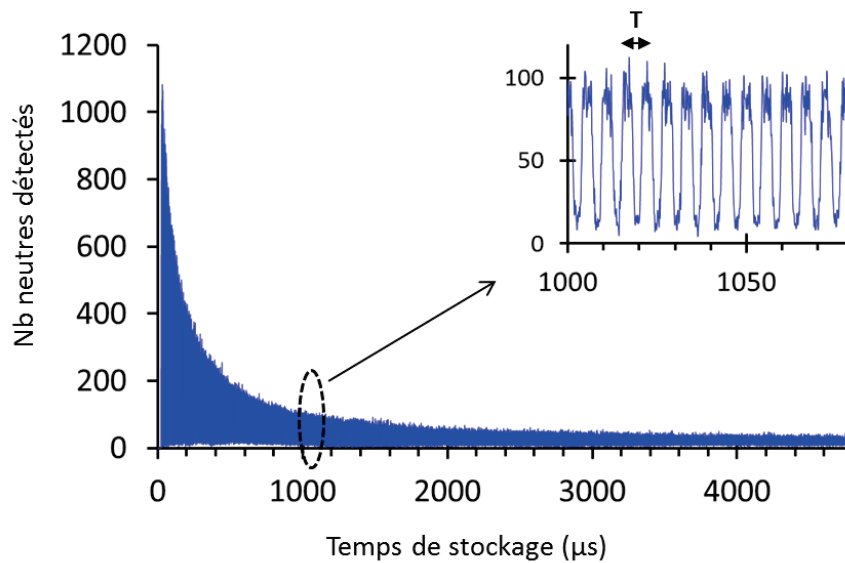


FIGURE 3.13 : Évolution du nombre de neutres émis par $C_{10}H_8^+$ et détectés en fonction du temps des stockage.

Le temps mort par événement de l'analyseur de position 2401B est de 4 μs . Pour assurer un comptage correct du nombre de neutres émis par les ions stockés il est nécessaire de travailler avec un faible flux de particules arrivant sur le détecteur. La fente d'entrée est donc réglée de manière à avoir moins de 10 neutres détectés par cycle de stockage. Pour une durée de stockage d'un paquet d'ions de 5 ms il y a donc en moyenne moins de 1 coups toutes les 500 μs , ce qui correspond à un taux de comptage de 2000 coups/seconde.

3.3.1.3 Efficacité de détection

Un paramètre important du détecteur est l'efficacité de détection : il s'agit de la probabilité qu'une particule arrivant sur le détecteur, soit détectée. Dans notre expérience avec le cation naphtalène, les neutres principalement émis sont H, H_2 et C_2H_2 . En première approximation, nous faisons l'hypothèse que les neutres émis ont la même vitesse que les cations stockés, soit $v \simeq 0.06$ ua ($\simeq 1.3 \cdot 10^5$ m/s), car dans notre cas l'énergie cinétique du neutre libéré lors de la dissociation (KER, *Kinetic Energy Release*) est très faible, inférieure à 1 eV dans le centre de masse. Cependant H, H_2 et C_2H_2 n'ont pas la même masse m , donc pas la même énergie d'impact $E = (1/2)mv^2$ sur la surface du détecteur. Si l'efficacité de détection des H a été mesurée [100, 101], aucune mesure n'est disponible à notre connaissance pour H_2 et C_2H_2 . En se basant sur l'efficacité de détection des atomes [100, 101], l'efficacité de détection de H_2 et C_2H_2 peut être estimée. La table 3.1 permet de comparer l'énergie d'impact et l'efficacité de détection pour H, H_2 et C_2H_2 [100, 101] en considérant que 50% de la surface des galettes est en capacité d'engendrer une cascade électronique. Contrairement aux C_2H_2 , l'efficacité de détection des hydrogènes est très faible. Une solution serait d'augmenter la tension d'extraction en sortie de la source, ce qui augmenterait l'énergie cinétique des ions stockés et donc des neutres émis. Cependant l'énergie cinétique ne doit pas être trop importante au risque de devoir imposer des potentiels élevés sur les cônes de l'anneau pour garder une bonne trajectoire et éviter les claquages. La tension d'extraction de 12 kV que nous

utilisons est un compromis pour obtenir la meilleure détection possible tout en limitant les tensions des éléments électrostatiques à des valeurs raisonnables afin d'éviter les phénomènes de claquage.

TABLE 3.1 : Comparaison des énergies d'impact sur le détecteur PSD. Les valeurs marquées d'un astérisque * sont des estimations à partir de mesures sur H_2^+ pour H_2 et C pour C_2H_2 .

	H	H_2	C_2H_2
Vitesse (ua)	0.06	0.06	0.06
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	1	2	26
Énergie d'impact (eV)	95	190	2458
Efficacité de détection (%)	≈ 8 [101]	$\approx 10^*$ [101]	$\approx 50^*$ [100]

3.3.1.4 Efficacité de collection

La collection des neutres est limitée par le diamètre de 25 mm des galettes de microcanaux. Lors de la dissociation, une partie de l'énergie interne de l'ion se dissociant est cédée au fragment neutre en tant qu'énergie cinétique, appelée KER. Un modèle simple décrit en Annexe (basé sur la conservation de l'impulsion et de l'énergie cinétique [102]), permet de relier le KER au diamètre maximal ϕ de la tache due à la position des neutres sur la galette :

$$\phi = \frac{2D}{\sqrt{\frac{m_2 E_0}{m_3 KER} - 1}} \quad (3.1)$$

avec m_3 la masse du fragment chargé, m_2 celle du fragment neutre, E_0 l'énergie cinétique de l'ion parent, KER l'énergie cinétique transverse acquise par le fragment neutre et D la distance entre l'émission du neutre et la détection sur les galettes.

Un KER de 0.20 eV et 0.75 eV pour l'émission respective d'un atome d'hydrogène et d'une molécule de C_2H_2 lors de la dissociation du cation naphtalène, a été mesuré avec le spectromètre de masse commercial à double focalisation MAT 95 Finnigan (résolution en masse de 40000). Ces énergies correspondent à un diamètre sur la galette de 28 mm et de 9 mm, pour les hydrogènes et les C_2H_2 émis. Contrairement aux C_2H_2 , une partie des hydrogènes émis ne peut pas être collectée par la galette. Nous trouvons aussi des mesures de KER dans la littérature avec la technique MIKES (*Mass-analysed Ion Kinetic Energy Spectroscopy*). Le KER d'un atome d'hydrogène émis par le cation pyrène a été mesuré à 0.32 eV [103] et celui d'une molécule de C_2H_2 issue de la dissociation du cation naphtalène à 0.47 eV [87]. Ces valeurs restent cohérentes avec nos observations : les molécules de C_2H_2 sont bien collectées par les galettes de microcanaux mais une partie des hydrogènes est perdue.

Ainsi, à cause d'une collection incomplète des hydrogènes et d'une mauvaise efficacité de détection, le comptage des hydrogènes émis par dissociation dans notre expérience est très difficile.

3.3.2 Le channeltron

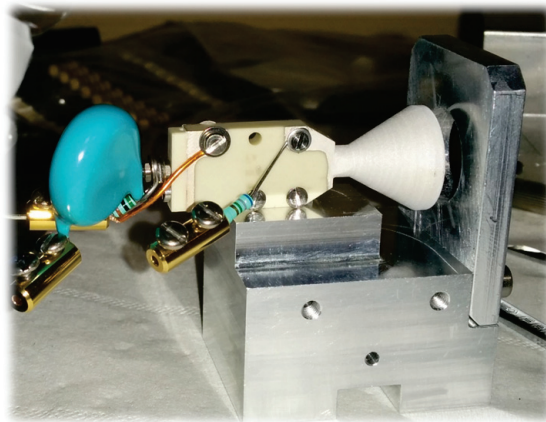


FIGURE 3.14 : Photographie du détecteur channeltron.

Installé à la fin de l'année 2014, le channeltron (figure 3.14) est situé juste derrière C_1 et permet de détecter les neutres émis entre D_2 et C_1 . La détection est basée sur l'amplification par émission secondaire d'électrons, comme pour les MCP. Le channeltron ne permet pas une détection en position. Avec un diamètre de 1.5 cm la collection des neutres est encore plus difficile que pour les MCPs et est très sensible aux oscillations spatiales du faisceau d'ions. Toutefois le channeltron comporte plusieurs avantages : le temps mort de détection et d'impulsion est très court, quelques dizaines de nanosecondes, ce qui implique que le taux de comptage peut être plus élevé. De plus, du fait d'un gain de l'ordre de 10^8 , plus important que pour les MCPs, l'efficacité de détection est meilleure.

3.4 L'excitation Laser

Dans le but d'étudier les processus de refroidissement nous avons besoin d'exciter à nouveau les ions pour sonder leur distribution en énergie interne : c'est la technique de spectroscopie d'action.

Les ions stockés sont excités par les photons du pulse laser dans la ligne droite entre D_1 et D_2 , comme schématisé sur la figure 3.15. Les pulses laser envoyés ont une largeur temporelle typique de quelques nanosecondes, ce qui reste bien inférieur à la largeur temporelle du paquet d'ions ($\approx 1 \mu s$). La cadence d'excitation (taux de répétition des pulses) maximale est de 1 kHz. Les neutres émis juste après l'excitation laser peuvent être détectés directement par le channeltron, et ceux issus de la dissociation retardée peuvent être détectés par le PSD et par le channeltron au tour suivant. L'absorption des photons laser par les ions induit une augmentation de l'énergie interne des ions et de leur probabilité de se dissocier (photodissociation). La figure 3.16 représente l'évolution du nombre de neutres émis par les cations naphthalène $C_{10}H_8^+$ et détectés en fonction du temps de stockage, avec une excitation laser de longueur d'onde 532 nm à un temps $t_{laser} = 0.5$ ms après le début du stockage. L'augmentation du nombre de neutres détectés après 0.5 ms est induite par l'impulsion laser.

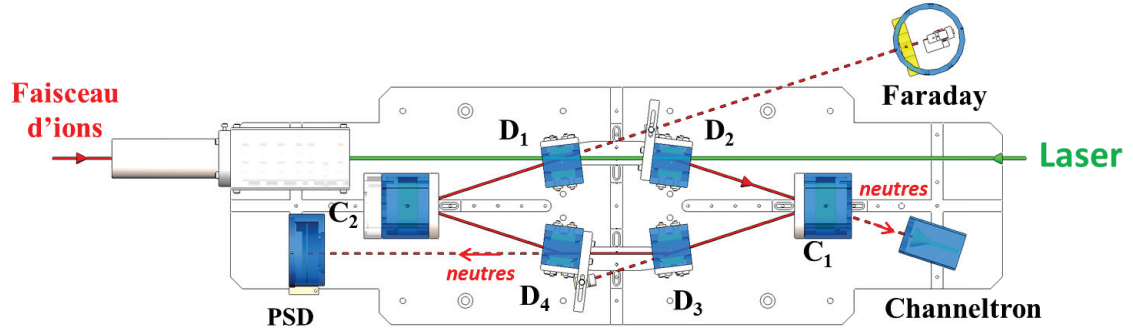


FIGURE 3.15 : Schéma du Mini-Ring mettant en évidence la trajectoire du laser venant exciter les ions stockés dans la ligne droite D_1 - D_2 .

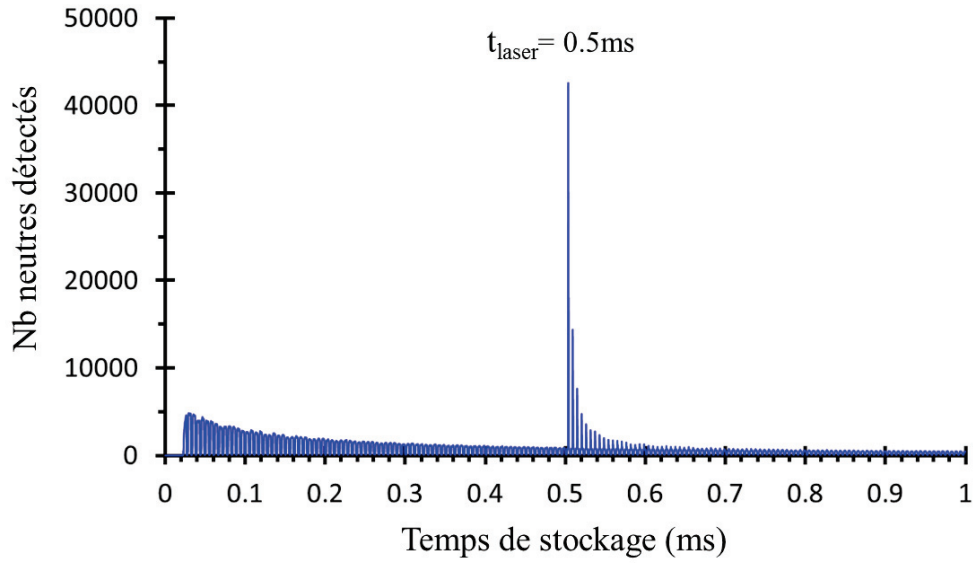


FIGURE 3.16 : Évolution temporelle du nombre de neutres émis par les cations naphthalène $C_{10}H_8^+$ et détectés par le PSD. A $t=0.5 \text{ ms}$ le laser excite les ions dans la ligne droite $D_1 - D_2$.

3.4.1 Description du dispositif

Le laser utilisé est un laser nanoseconde OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) Nd :YAG, modèle NT242 de la marque EKSPLA. Il est associé à un refroidisseur qui doit fonctionner à la température 24.8°C . Le Nd :YAG ou Grenat d'Yttrium-Aluminium dopé au Néodyme ($\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), est un cristal utilisé comme milieu amplificateur. Le pompage optique se fait au moyen de diodes laser et le Nd :YAG émet de la lumière à une longueur d'onde typique de 1064 nm . Le cristal BBO (Bêta-BOrate de Baryum), grâce à ses propriétés optiques non-

linéaires, est utilisé pour le doublage de fréquence (rayonnement à 532 nm) et la génération de la troisième harmonique (rayonnement à 355 nm).

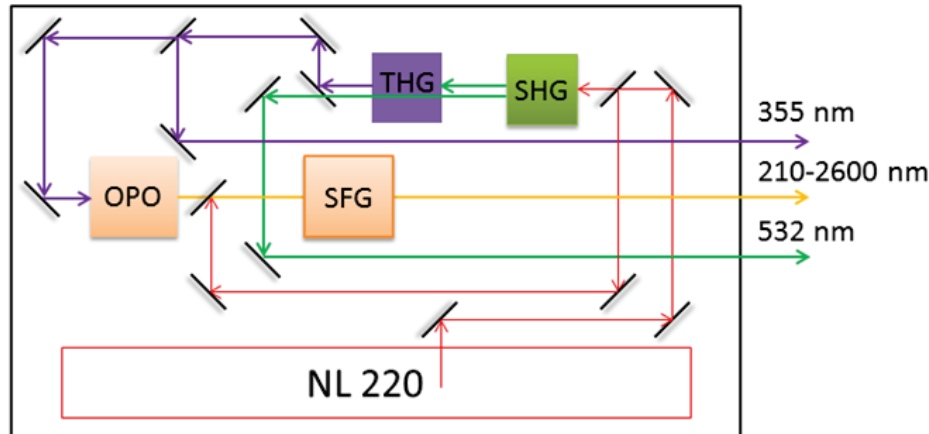


FIGURE 3.17 : Schéma du dispositif optique interne du système laser NT242 EKSPLA, pour expliciter les trois sorties possibles : la troisième harmonique à 355 nm (en violet), l'OPO de 210 à 2600 nm (en jaune) et la deuxième harmonique à 532 nm (en vert), rayonnement résiduel du 1064 nm ne subissant pas le triplage de fréquence [104].

Ce dispositif laser présente trois sorties possibles suivant la longueur d'onde à utiliser, illustrées par la figure 3.17. La première sortie génère la deuxième harmonique du cristal à 532 nm, représenté en vert sur la figure 3.17. La deuxième sortie, représentée en jaune, correspond à l'OPO avec une longueur d'onde pouvant varier de 210 nm à 2600 nm. Enfin la troisième sortie correspond à la troisième harmonique du cristal soit 355 nm, est représentée en violet. La durée des pulses laser est d'environ 5 ns.

L'anneau est placé à environ 1.60 m ; notamment pour des raisons de sécurité le laser est placé plus bas et il est nécessaire de guider le faisceau lumineux jusqu'à l'entrée de la chambre à vide contenant l'anneau. La mise en place et les réglages de ce dispositif de guidage et de focalisation auxquels j'ai participé sont délicats car ils combinent des lentilles, des diaphragmes et des miroirs sélectifs en longueur d'onde à aligner sur deux niveaux. Afin d'injecter le faisceau laser dans l'anneau et de contrôler sa superposition avec le paquet d'ions, les deux miroirs M_x et M_y qui forment le périscope sont placés sur des chariots de translation micrométriques. M_x et M_y permettent ainsi un déplacement reproductible du faisceau laser dans le plan horizontal et vertical, sans changer l'angle d'injection. La photographie du dispositif relatif au guidage de la deuxième harmonique du laser est présentée sur la figure 3.18. Pour les deux autres sorties du laser (troisième harmonique et OPO), le chemin optique diffère légèrement et n'est pas représenté sur la figure 3.18. Lors des manipulations, tout ce dispositif est entouré de plaques de protection noire pour protéger l'expérimentateur.

Il est très important de soigner l'alignement des éléments optiques pour optimiser le recouvrement spatial avec le faisceau d'ions. Deux paramètres physiques intrinsèques au fonctionnement du laser sont essentiels à maîtriser pour nos expériences : la fréquence de répétition du pulse laser et son énergie.

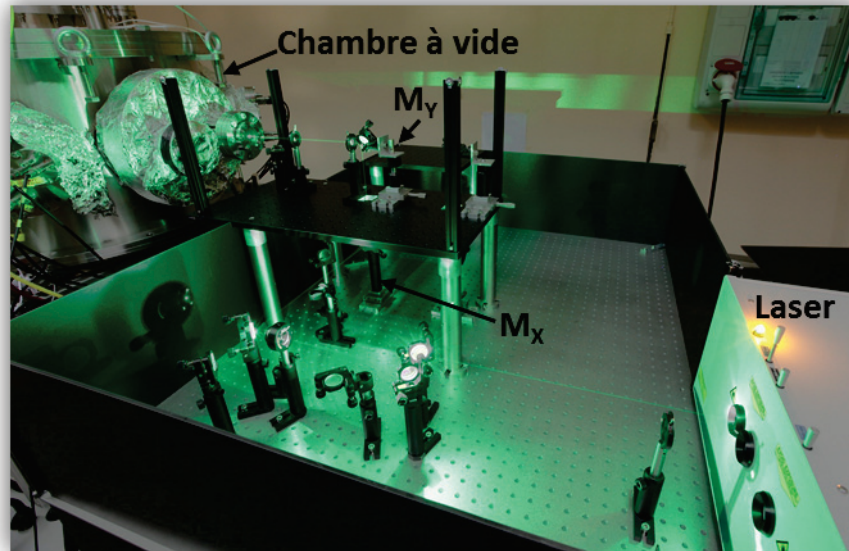


FIGURE 3.18 : Photographie du dispositif optique de guidage du faisceau laser à 532 nm jusqu'à l'entrée de la chambre à vide contenant l'anneau. M_x et M_y sont les miroirs mobiles permettant de régler l'injection du faisceau laser à 532 nm dans l'anneau, horizontalement et verticalement respectivement.

3.4.2 Caractéristiques du pulse laser

L'énergie maximum des pulses laser est un paramètre critique et varie suivant la longueur d'onde utilisée. D'après les tests que j'ai effectués, dans le cas de la deuxième harmonique l'énergie maximale à la sortie du laser est 1.8 mJ/pulse (fluence $Fl=3.7 \cdot 10^{17}$ eV/cm² pour un faisceau laser de diamètre 2 mm) et pour la troisième harmonique elle est de 2.7 mJ/pulse ($Fl=5.4 \cdot 10^{17}$ eV/cm²). Concernant l'OPO, la figure 3.19 montre l'énergie des pulses laser en fonction de la longueur d'onde.

L'énergie du pulse est la plus importante dans la gamme de longueur d'onde entre 410 et 600 nm. Toutefois en comparaison avec la deuxième et troisième harmonique qui ont une puissance maximale de l'ordre du millijoule, la puissance de l'OPO est dix fois plus faible. Les barres d'erreur ont été calculées en sommant l'incertitude de mesure du puissance-mètre utilisé, modèle OPHIR Nova II capteur 3A-P (3% de la puissance mesurée), ainsi que l'incertitude de lecture due à l'instabilité de la valeur affichée (varie pour chaque valeur mesurée). Il est possible de ne pas utiliser l'énergie maximale et de la régler à l'aide du boîtier en changeant la grandeur " T_{adj} pulse delay", qui règle le déclenchement de la sortie du laser. La figure 3.20 montre l'évolution de l'énergie du pulse laser des deux harmoniques en fonction de ce paramètre. On remarque une évolution similaire pour les deux harmoniques avec un maximum de puissance pour $T_{adj} \approx 195$ μ s. La puissance de la deuxième harmonique est inférieure à celle de la troisième harmonique car la sortie à 532 nm utilise le rayonnement résiduel du 1064 nm ne subissant pas le triplage de fréquence (voir figure 3.17). Les barres d'erreur $\pm \Delta E$ pour chaque harmonique ont été calculées de manière similaire au spectre précédent figure 3.19.

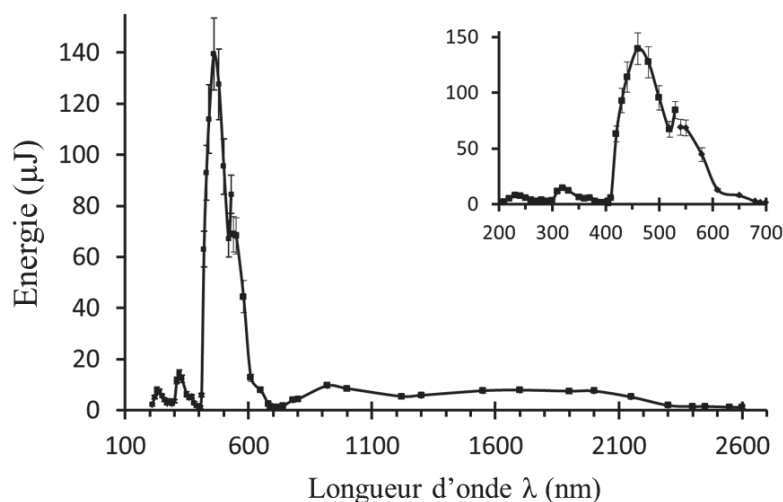


FIGURE 3.19 : Variation de l'énergie du pulse nanoseconde en fonction de la longueur d'onde de l'OPO. Les barres d'erreur tiennent compte de l'incertitude de mesure du puissance-mètre et de l'incertitude de lecture due à l'instabilité de la valeur affichée.

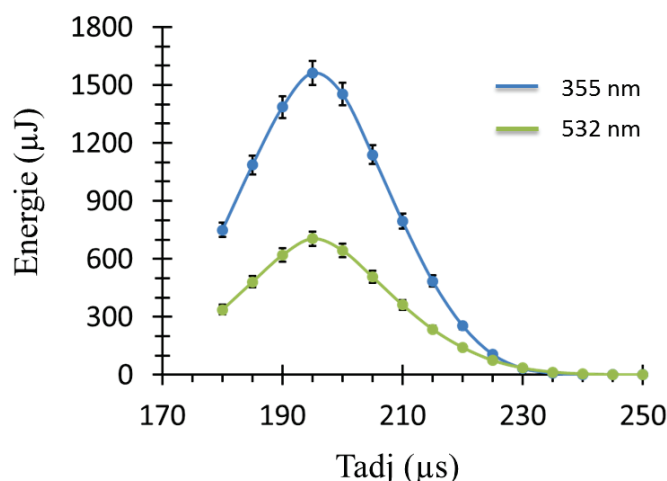


FIGURE 3.20 : Variation de la puissance laser de la deuxième et troisième harmonique (532 nm et 355 nm) en fonction du paramètre T_{adj} . Les barres d'erreur tiennent compte de l'incertitude de mesure du puissance-mètre et de l'incertitude de lecture due à l'instabilité de la valeur affichée.

Expérimentalement nous avons remarqué que les cations naphthalène absorbent le rayonnement de la deuxième harmonique du laser YAG à 532 nm (et celui de la troisième harmonique du laser YAG à 355 nm mais de manière moins importante). L'OPO nous permet de créer des photons de longueur d'onde IR correspondant à des bandes d'absorption du cation naphthalène mesurées par Salama *et al.* [13] (spectre présenté dans le chapitre 1 spectre figure 1.3 page 10), mais la faible puissance pour ces longueurs d'onde (figure 3.19) nous empêche d'observer l'absorption. Ainsi, en tenant compte de ces contraintes expérimentales, nous utilisons pour exciter le cation naphthalène, le rayonnement de deuxième harmonique du laser YAG à 532 nm.

3.4.3 Mesure du profil du faisceau d'ions par superposition avec le faisceau laser

Le profil du faisceau d'ions peut être estimé grossièrement par une photographie de la trajectoire (partie 3.2.2). Pour obtenir une estimation un peu plus précise, nous utilisons le recouvrement entre le faisceau d'ions et le faisceau laser. Le principe est que plus le recouvrement entre le faisceaux d'ions et le faisceau laser est optimum, plus le nombre d'ions absorbant un photon est grand, et donc plus le nombre de neutres émis est important. Afin d'obtenir un bon recouvrement avec une fluence (densité de photons /cm²) constante, le faisceau laser doit être de même taille que le faisceau d'ions. Nous avons installé une lentille pour avoir un faisceau laser parallèle d'environ 1.5-2 mm de diamètre. La figure 3.21 présente deux situations expérimentales différentes : dans le cas a), le recouvrement entre le faisceau de cations naphthalène (en bleu) et le faisceau laser (flèche verte) est partiel. Le faisceau laser recouvre le faisceau d'ions dans deux zones distinctes que nous avons cerclées de rouge : l'excitation laser localisée sur deux zones induit la présence de doubles pics de neutres sur le spectre temporel. La situation de bon recouvrement est illustrée par le cas b) où le faisceau laser est superposé au faisceau d'ions sur toute la zone entre D_1 et D_2 .

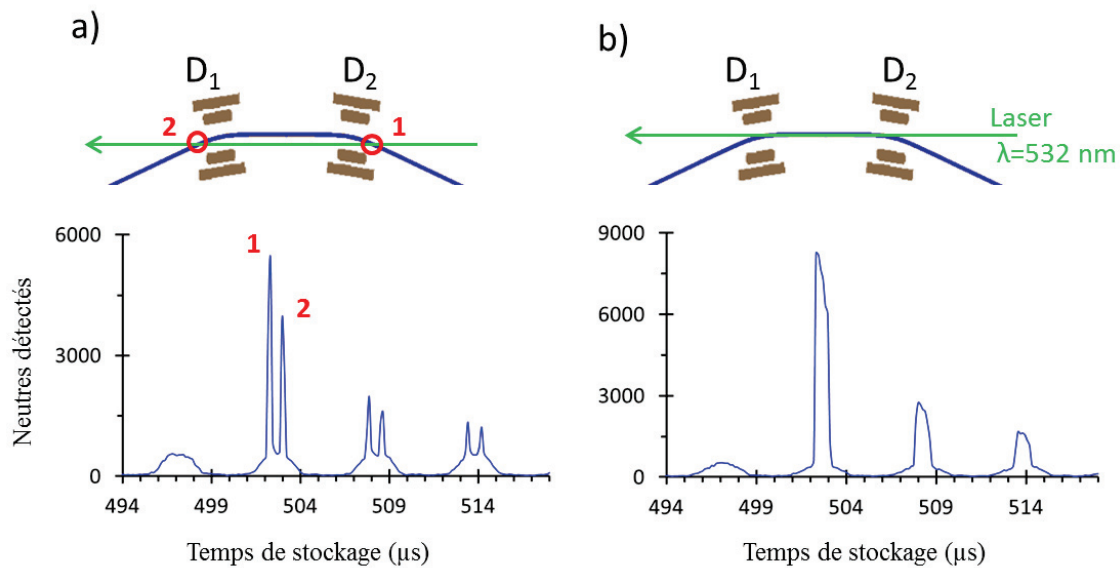


FIGURE 3.21 : Deux situations de recouvrement faisceau d'ions/faisceau laser, avec dans chaque cas une partie du schéma du Mini-Ring centrée sur la zone de recouvrement entre D_1 et D_2 et le spectre associé du nombre de neutres détectés en fonction du temps de stockage. L'excitation laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm est envoyé au temps $t_{\text{laser}} = 500$ μs . Cas a) : le recouvrement est partiel et l'excitation a lieu dans les zones 1 et 2. Cas b) : situation de bon recouvrement dans toute la zone entre D_1 et D_2 .

On remarque que le signal de neutres issus de la photo-dissociation des cations stockés n'est pas constant : dans le cas a) le pic "2" est moins intense que le pic "1" et dans le cas b) le signal décroît sur 1 μs . Cette décroissance caractérise la dissociation du paquet d'ions sur 1 μs .

Après avoir obtenu un bon recouvrement entre les deux faisceaux, le faisceau laser est dans un premier temps dévié horizontalement en déplacement par petit pas de $\Delta x = 0.5$ mm le miroir M_x (voir figure 3.18 pour l'identification du miroir), jusqu'à ce que les faisceaux ne se recouvrent plus du tout. Les variations du nombre de neutres détectés sont observées sur un compteur en coups/s et lorsqu'une valeur de l'ordre du bruit de fond est lue (≈ 15 coups/s), les deux faisceaux ne se recouvrent plus. Le miroir est alors réglé à la position x correspondant au plus grand nombre de neutres détectés puis le faisceau est dévié verticalement par pas de $\Delta y = 0.5$ mm, par l'intermédiaire du miroir M_y . Les résultats sont présentés dans la figure 3.22 et les barres d'incertitude tiennent compte de l'incertitude statistique sur la mesure et de l'incertitude de lecture.

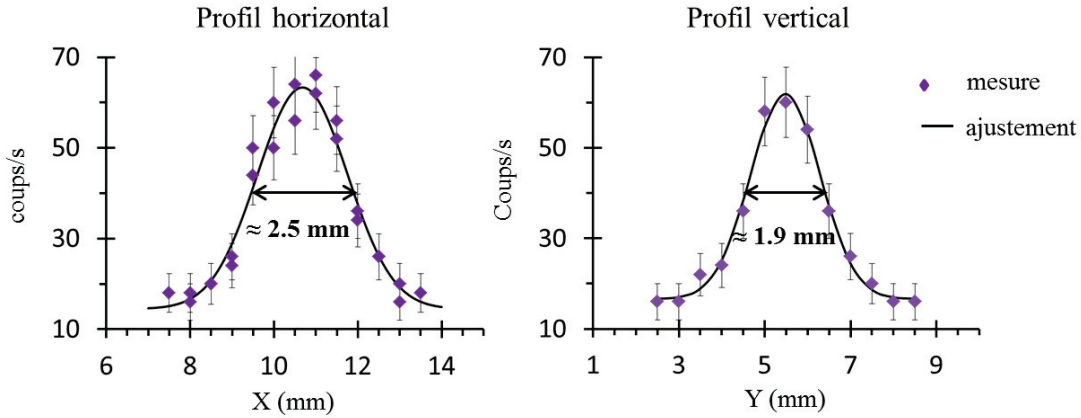


FIGURE 3.22 : Profil horizontal et vertical du faisceau d'ions obtenus par l'étude avec le recouvrement du faisceau laser. Le nombre de neutres détectés en fonction de la position horizontale et verticale du faisceau laser est donné par un compteur en coups/s. Les barres d'incertitude correspondent à l'incertitude statistique sur la mesure et à l'incertitude de lecture.

Les deux profils représentent la convolution du faisceau d'ions et du faisceau laser tous les deux supposés gaussiens. L'ajustement de la convolution est réalisé avec une fonction gaussienne et on a : $\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_{ion}^2 + \sigma_{laser}^2}$ avec σ_{tot} l'écart type de la gaussienne de convolution, σ_{ion} celui du profil du faisceau ionique et σ_{laser} celui du faisceau laser. Nous mesurons une largeur à mi-hauteur d'environ 2 – 2.5 mm, ce qui est compatible avec une largeur de faisceau ionique d'environ 1.5 – 2 mm. Cette expérience nous permet de valider une taille de faisceau de l'ordre de 2 mm, en accord avec l'estimation à partir de la photographie (partie 3.2.2). Elle met aussi en évidence une légère dissymétrie entre le profil horizontal et vertical due initialement à l'extraction des ions du plasma ainsi qu'aux systèmes de focalisation pour le guidage et le stockage des ions.

Il est important de souligner qu'il n'est pas possible de synchroniser le laser par une source extérieure. Le signal de synchronisation du laser est donc utilisé pour déclencher le cycle de stockage et la chaîne d'acquisition des données : c'est un signal TTL de période 1 ms dont la pente descendante indique l'instant d'un tir laser. La figure 3.23 représente schématiquement l'évolution temporelle des signaux électroniques utilisés pour le stockage et l'excitation laser des ions dans l'anneau, ainsi que pour la mesure en temps de la détection des neutres. Le cycle de stockage commence par la création du paquet d'ions avec le hacheur. Cet instant est pris comme origine pour les mesures de temps lors de la détection des neutres. Le signal TTL

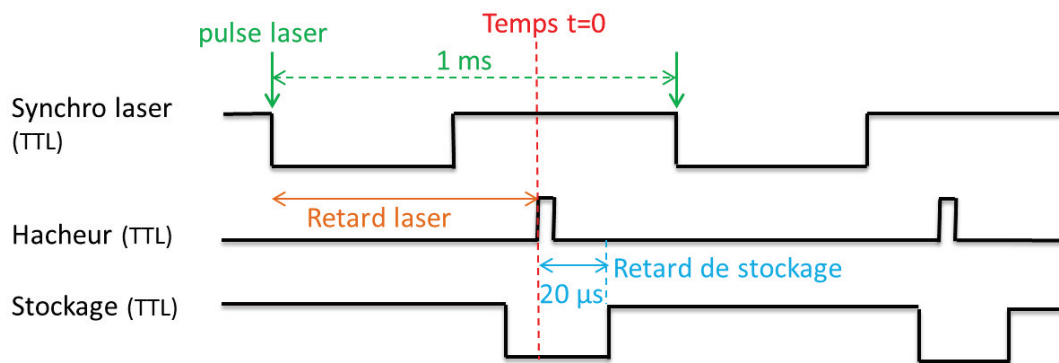


FIGURE 3.23 : Protocole d'acquisition représenté de manière schématique.

qui pilote l'interrupteur rapide (Belke) de l'alimentation haute tension du hacheur est créé par le tir laser précédant le cycle de stockage, après un temps appelé "retard laser". L'excitation du paquet d'ions est donc obtenue lors du tir laser suivant, c'est-à-dire au temps t_{laser} égal à la période du signal de synchronisation du laser moins le "retard laser". Le signal TTL envoyé au hacheur est également utilisé pour déclencher la fermeture du Mini-Ring en appliquant les tensions sur le déflecteur D_1 lorsque le paquet d'ions est arrivé dans l'anneau. Comme pour le hacheur les interrupteurs rapides des alimentations haute tension du déflecteur D_1 sont pilotés par un signal TTL dont la durée fixe le temps de stockage. Pour le cation naphthalène, ce signal TTL est déclenché 20 μs après la création du paquet d'ions (retard de stockage sur la figure 3.23).

3.5 Le système d'acquisition

L'acquisition des données permet de traiter les informations en temps et position des neutres détectés. Elle s'effectue événement par événement pour chaque cycle de stockage. Elle doit donc permettre des mesures de temps avec une résolution inférieure à la microseconde pour distinguer les neutres émis à chaque tour du paquet d'ions dans l'anneau, et ce sur la durée de stockage (plusieurs millisecondes). Ce type d'acquisition n'est pas triviale puisqu'il est souvent nécessaire de trouver un compromis entre une bonne résolution temporelle et une durée d'acquisition longue. Pour répondre à cette contrainte deux systèmes d'acquisition complémentaires sont utilisés dans nos expériences. Le premier est un système CAMAC interfacé avec le logiciel Kmax [99] (société Sparrow Corporation). Il permet des mesures en temps avec une résolution de l'ordre de la nanoseconde sur une durée maximale de 8 ms, ainsi que la mesure en position des neutres sur le PSD. C'est ce système d'acquisition qui a été principalement utilisé au cours de ce travail de thèse. Le second système d'acquisition est basé sur une carte d'acquisition National Instrument (compteur/timer NI PCI-6602) contrôlée par un programme LabVIEW. Dans ce cas les mesures en temps peuvent s'effectuer sans

limitation sur la durée de stockage mais au prix d'une résolution qui dépend de la durée de stockage.

Le système d'acquisition CAMAC

Ce système est composé d'un châssis CAMAC (Computer Automated Measurement And Control) équipé d'un contrôleur Sparrow SCM 301, d'un list-processeur HYTEC LP1342, d'un convertisseur temps-analogique Lecroy TDC 4208 (Time to Digital Converter) permettant les mesures en temps et d'un convertisseur analogique digital ADC Ortec AD811 (Analog to Digital Converter) pour traiter l'information sur la position des neutres détectés. Un compteur Lecroy LRS2551 permet également de compter le nombre de neutres détectés. Tous les événements enregistrés par le compteur, le TDC et l'ADC sont lus par le list-processeur HYTEC LP1342 qui traite les séquences d'acquisition en temps réel. Les données sont stockées dans la mémoire tampon du list-processeur avec une étiquette permettant de les associer au module (compteur, TDC ou ADC) correspondant. Toutes les 10 s (avant si la mémoire tampon du list-processeur est pleine) les données brutes du list-processeur sont transférées à un ordinateur pour le traitement et l'affichage. Ces données peuvent être sauvegardées dans un fichier d'événements pour, si besoin, rejouer l'expérience lors de l'analyse des résultats. Les divers spectres obtenus comme le signal de neutres en fonction du temps de stockage et les images obtenues par le PSD sont affichés par l'intermédiaire du logiciel Kmax.

Le convertisseur temps-analogique Lecroy TDC 4208 est un module CAMAC permettant de mesurer en temps réel le temps écoulé entre un signal de référence ("Common") et la détection d'un neutre par le détecteur. Les possibilités offertes par ce module sont multiples et seules les informations utiles à la présentation du système d'acquisition sont présentées ici. La résolution temporelle du TDC 4208 est de 1 ns et les intervalles de temps mesurés sont convertis sur 23 bits ce qui correspond à une plage de mesure maximale de 8.3 ms. Cette durée maximale peut être réduite en appliquant un signal NIM sur l'entrée "EOW" (End Of Window) du TDC. Le signal EOW est donc utilisé pour fixer la durée d'acquisition du TDC sur un cycle de stockage. Le TDC 4208 peut fonctionner en mode multistop avec un maximum de 8 stops, c'est à dire que 8 neutres peuvent être détectés pour un cycle de stockage maximum de 8 ms : par exemple pour un cycle de 5 ms, cela correspond à 1600 neutres/s détectés, soit un événement tous les 120 tours dans l'anneau. Si au moins un neutre a été détecté pendant le cycle de stockage, le TDC génère un signal LAM ("look at me") pour être lu par le list-processeur HYTEC soit lorsque le signal EOW est reçu, soit 8 ms après le signal "Common". Au cours d'un cycle de stockage, le TDC peut être réinitialisé en appliquant un signal "clear". Cette fonction se révèle très utile pour palier aux limitations en nombre de stops et durée maximale de mesure du TDC. En effet la fonction "clear" permet de retarder les mesures en temps en décalant le "common" afin d'optimiser l'enregistrement dans une zone en temps particulière, comme par exemple la dissociation suite à une excitation laser.

L'ADC Ortec AD811 convertit en signal numérique le signal en position X et Y généré par l'analyseur de position 2401B suite à la détection d'un neutre à la surface du PSD. La plage maximale de conversion de l'AD811 (0 – 2 V) est convertie sur 11 bits (2048 canaux) avec une résolution de 1 mV. L'amplitude d'une rampe de tension (–2 V ; +2 V) générée sur la

durée du stockage est également convertie par l'ADC pour permettre de déterminer le temps de détection avec une résolution d'environ $2\ \mu\text{s}$. Le module AD811 fonctionne en mode mono-stop. Sa lecture par l'HYTEC est donc nécessaire pour chaque neutre détecté, elle est obtenue par un déclenchement externe du list-processeur. Le temps mort lié à la conversion des signaux par l'ADC et sa lecture par l'HYTEC est d'environ $100\ \mu\text{s}$. Cela implique que si l'intervalle de temps entre deux événements est inférieur à $100\ \mu\text{s}$, seul le premier événement sera enregistré par l'ADC tandis que les deux événements seront enregistrés par le TDC. Pour éviter ce genre de problème nous travaillons avec un très faible flux d'ions en utilisant la fente réglable avant l'entrée des ions dans l'anneau, ce qui limite le nombre de stops et la probabilité que deux événements arrivent en même temps.

Le système CAMAC est un outil particulièrement bien adapté à l'acquisition de nos données expérimentales : il permet d'enregistrer des spectres temporels précis avec une résolution jusqu'à $1\ \text{ns}$ et l'obtention d'une image traduisant la répartition spatiale des neutres sur le détecteur. Cette acquisition comporte des limites dont il faut tenir compte lors des manipulations : le temps d'acquisition est limitée à $8\ \text{ms}$ et le flux d'ions doit être suffisamment faible pour ne pas dépasser un nombre de 8 événements par cycle de stockage. Il est cependant intéressant de noter que même si quelques événements ne sont pas convertis par l'ADC, cela n'affectera que faiblement l'image des neutres. Par contre si le nombre de neutres détectés pour un cycle de stockage est supérieur à 8, le déclin enregistré par le TDC doit être corrigé du nombre de stops qui est sous-estimé. Cette correction est effectuée en comparant les déclins obtenus avec l'acquisition CAMAC et l'acquisition LabVIEW.

Le système d'acquisition LabVIEW

Dans nos expériences, le système d'acquisition LabVIEW est utilisé en complément. Ce système utilise une carte d'acquisition National Instrument NI PCI-6602 pour enregistrer le signal temporel des neutres arrivant sur les MCPs. L'avantage principale de cette acquisition est l'absence de limite au niveau du temps d'enregistrement et du nombre d'événements détectés par cycle de stockage. Cependant, la résolution temporelle est liée au temps d'acquisition. La plus grande résolution avec cette acquisition est $0.4\ \mu\text{s}$ pour des temps de stockage d'environ $10\ \text{ms}$, ce qui n'est pas suffisant pour distinguer correctement les neutres émis à chaque tour dans l'anneau. Pour des temps de stockage de $40\ \text{ms}$ la résolution est de $1\ \text{ms}$, mais les courbes de déclins obtenues dans ces conditions nous permettent de vérifier l'effet du taux de comptage (nombre de stops) sur les mesures en relatif, et de bien déterminer les corrections à apporter sur les mesures des déclins à différents temps de stockage obtenues avec l'acquisition CAMAC. Ces corrections seront détaillées dans le chapitre suivant.

L'avantage dans nos expériences est de pouvoir utiliser ces deux systèmes d'acquisition en parallèle et d'obtenir des informations complémentaires. Il est également possible de réaliser deux acquisitions en parallèle avec deux détecteurs, l'acquisition CAMAC traitant les données issues du PSD et l'acquisition LabVIEW celles détectées par le channeltron.

Conclusion du chapitre 3

Nous avons dans ce chapitre décrit le dispositif expérimental Mini-Ring, de la formation des cations dans la source ECR à leur stockage dans l'anneau grâce à un nombre réduit d'éléments électrostatiques. Le Mini-Ring a la capacité de stocker un grand nombre d'ions (10^6 , 10^7) avec une énergie cinétique de 12 keV, énergie assez importante pour nous permettre de détecter une partie des particules neutres émises durant le stockage. Le dispositif d'excitation laser a été présenté et suite aux tests effectués, la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm est choisie pour photo-dissocier les cations naphthalène. Le refroidissement de ces cations peut être étudié en détectant le nombre de neutres émis à chaque tour des paquets d'ions dans l'anneau. Ainsi, contrairement aux plus gros anneaux comme ELISA, le Mini-Ring (≈ 0.7 m de circonférence) permet d'avoir accès à une dynamique de relaxation rapide des cations stockés, quelques microsecondes après l'excitation. Sa structure ouverte en six sections de droites laisse de multiples choix pour le lieu d'excitation des ions et de détection des neutres. Deux systèmes d'acquisition synchronisés sur le signal laser permettent l'enregistrement et le traitement des données expérimentales : le système d'acquisition principalement utilisé, CAMAC, permet la mesure en position des neutres sur le détecteur et la mesure en temps avec une résolution d'environ 1 ns.

Traitement et analyse des données expérimentales

Sommaire

4.1	Analyse en position : photodissociation aux temps courts	88
4.1.1	Comparaison de 4 PAH	88
4.1.2	Cas des fragments du cation pyrène	91
4.2	Analyse temporelle	92
4.2.1	Les courbes de déclin : données brutes	93
4.2.2	Premières corrections : élimination des neutres émis par collisions sur le gaz résiduel	95
4.2.3	Corrections avancées pour les spectres à multiexcitations laser . .	96
4.2.4	Analyse des décroissances : facteur de décroissance alpha	100
4.2.5	Notion de fenêtre d'observation et forme de la distribution en énergie	103
4.3	Développement d'un programme d'analyse numérique en C	108
4.3.1	Principe du programme	108
4.3.2	Modélisation de la courbe de déclin des neutres émis par une popu- lation d'ions	108
4.3.3	Recherche du meilleur ajustement : algorithme de Levenberg- Marquardt	113
4.3.4	Influence de la dissociation et du refroidissement radiatif sur une distribution en énergie de forme simple : delta de Dirac	114
4.3.5	Choix du pas en temps optimal	115

Une première analyse des données brutes obtenues expérimentalement est présentée dans ce chapitre. La première partie est consacrée à l'étude préliminaire de l'image représentant la distribution spatiale des neutres détectés par le détecteur sensible en position. Les images obtenues suite au stockage de différents cations de PAH, le naphthalène mais aussi l'anthracène, le pyrène et le coronène, sont comparées. Nous en déduirons différents comportements dissociatifs, liés à la structure des PAH. La deuxième partie décrit les protocoles d'analyse des spectres temporels caractérisant le nombre de neutres émis par les cations en fonction du temps de stockage. Nous expliquerons les corrections appliquées aux spectres bruts pour tenir compte par exemple de l'élargissement du paquet d'ions, ou du recouvrement avec le laser. Dans une première approche, nous montrerons que le nombre de neutres émis suite à une excitation laser décroît au cours du stockage (courbe de déclin) en suivant une loi de puissance. L'évolution

de cette puissance nous renseigne qualitativement sur le refroidissement des cations. Dans une deuxième approche nous modéliserons le signal de neutres à l'aide d'un programme C développé pendant la thèse. L'ajustement des données expérimentales permettra d'estimer la distribution en énergie interne la plus probable des ions stockés au moment de l'excitation laser. Ce chapitre 4 pose les bases nécessaires à l'analyse des données expérimentales. Tous les résultats issus de l'analyse numérique ainsi que les interprétations constitueront le chapitre 5.

4.1 Analyse en position : photodissociation aux temps courts

Les ions stockés dans l'anneau ont une probabilité non nulle de se dissocier et les neutres émis vont en partie être détectés par le PSD. Nous allons voir dans cette première partie que l'analyse de l'image caractéristique de la position des neutres détectés sur le PSD pendant les premiers tours des cations PAH dans l'anneau, nous apporte des informations qualitatives sur la dissociation de ces derniers sur des temps courts, de l'ordre de quelques microsecondes après l'excitation.

4.1.1 Comparaison de 4 PAH

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'anthracène et le naphthalène appartiennent à la famille des PAH catacondensés alors que le pyrène et le coronène appartiennent à celle des PAH péricondensés. Ces 4 cations ont les deux mêmes voies de dissociation majoritaires, la perte de H et de C_2H_2 , mais avec des rapports de branchement différents (tableau 2.4 page 42). En analysant l'image des neutres émis par ces différents PAH à différents temps, on pourrait en principe obtenir des informations sur les rapports de branchement et les KER (énergie cinétique du neutre émis par dissociation) en fonction de l'énergie interne des ions stockés. Nous avons choisi dans cette partie de comparer la photodissociation de quatre cations PAH : l'anthracène $C_{14}H_{10}^+$, le naphthalène $C_{10}H_8^+$, le pyrène $C_{16}H_{10}^+$ et le coronène $C_{24}H_{12}^+$. Les images présentées dans la figure 4.1 ont été obtenues en sélectionnant le nombre de neutres détectés sur le premier tour suivant l'excitation laser, qui a eu lieu au bout d'un même temps de stockage t_{laser} pour les 4 PAH. Au-dessus des images sont tracées les projections verticales des images, qui permettent de s'affranchir de la dispersion horizontale due au passage dans les déflecteurs D_3 et D_4 .

Nous avons vu dans le chapitre précédent que lors du processus de dissociation, une partie de l'énergie interne du cation (dépendant de la masse du fragment) est cédée au fragment neutre en tant qu'énergie cinétique (KER). Avec une énergie cinétique de 2.5 keV environ, les fragments C_2H_2 peuvent être totalement collectés sur le diamètre du PSD en raison d'une vitesse transverse assez faible (KER d'environ 0.8 eV), contrairement aux atomes d'hydrogène. Pour le pyrène, l'image et sa projection montrent clairement deux composantes. La tache principale est attribuée à l'émission de C_2H_2 , comme dans le cas du naphthalène et de l'anthracène. La seconde composante de plus grand diamètre se superposant à la première est

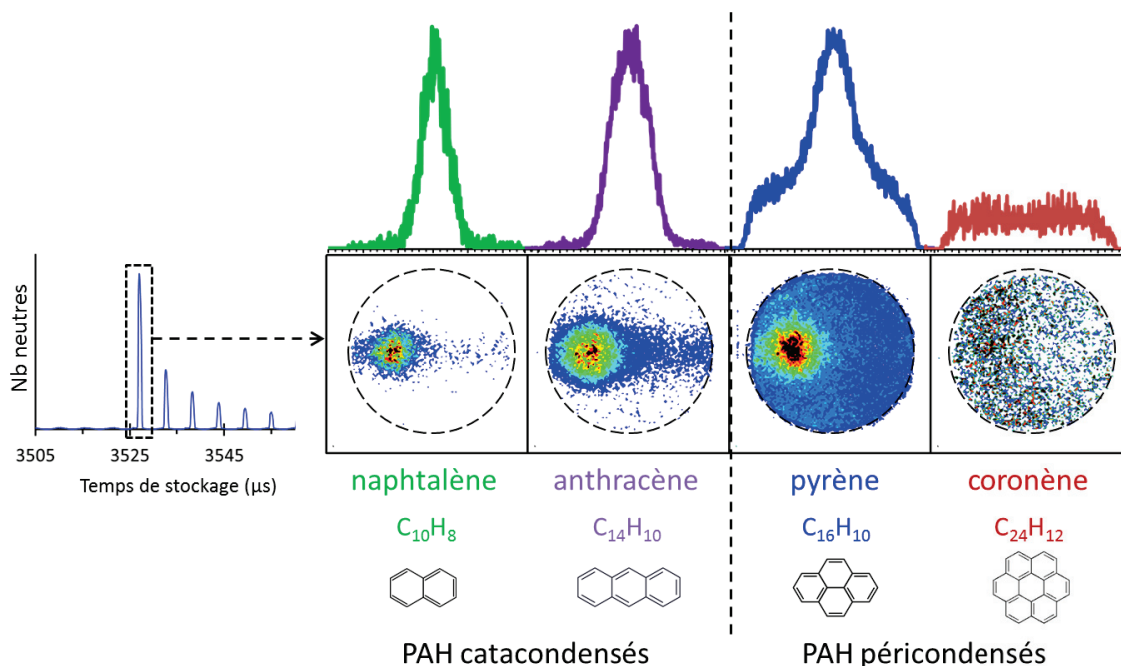


FIGURE 4.1 : Images et leur projection verticale, obtenues par l'intégration des neutres détectés par le PSD pendant le premier tour dans l'anneau après l'excitation laser de 4 cations PAH : le naphthalène, l'anthracène, le pyrène et le coronène. Plus le nombre de neutres détectés à un endroit du PSD est important, plus la coloration de l'image est rouge.

attribuée à l'émission de H. Malgré les faibles efficacités de détection et de collection des H (section 3.3.1.3, p.74), cette voie de dissociation peut être observée dans le cas du pyrène grâce aux rapports de branchement, mesurés à 1.3% / 98.5% pour les voies de dissociation C_2H_2 / H [20]. Les données obtenues avec le coronène sont plus difficilement exploitables en raison d'un faisceau d'ions dix fois moins intense que pour le naphthalène ; son image est donnée ici à titre de comparaison pour illustrer la détection majoritaire des atomes d'hydrogène. L'image obtenue pour le naphthalène présente les mêmes caractéristiques que celle pour l'anthracène : la perte de C_2H_2 est une voie de dissociation qui apparaît majoritaire. Ces observations sont en accord avec les énergies de dissociation calculées par Holm [84] et répertoriées dans la Table 2.3 présentée au chapitre 2. Il faut en effet moins d'énergie pour le cation naphthalène et anthracène pour perdre une molécule de C_2H_2 par rapport à un atome d'hydrogène. C'est l'inverse pour le pyrène et le coronène.

Nous retrouvons ces comportements dissociatifs en comparant deux portions spatiales différentes des images présentées sur la figure 4.1, mais identiques en taille. Soit N_1 le nombre de neutres détectés dans un carré de 3.2 mm de côté encadrant la tache centrale. Soit N_2 le nombre de neutres détectés dans un carré de même côté mais proche d'un bord de la galette. La figure 4.2 a) illustre la position des deux carrés sur le détecteur. L'analyse des images permet de calculer les rapports $R_1 = \frac{N_1}{N_1+N_2}$ et $R_2 = \frac{N_2}{N_1+N_2}$ reportés sur le graphique 4.2 b). Si les ions stockés émettent seulement des molécules de C_2H_2 lors de leur dissociation, on s'attend à avoir $R_1 = 1$ et $R_2 = 0$. Si uniquement des atomes d'hydrogènes sont émis, alors on observe une répartition presque uniforme sur le PSD donc $R_1 \simeq R_2 \simeq 1/2$. Les barres d'erreur tiennent compte de l'incertitude sur le comptage des neutres.

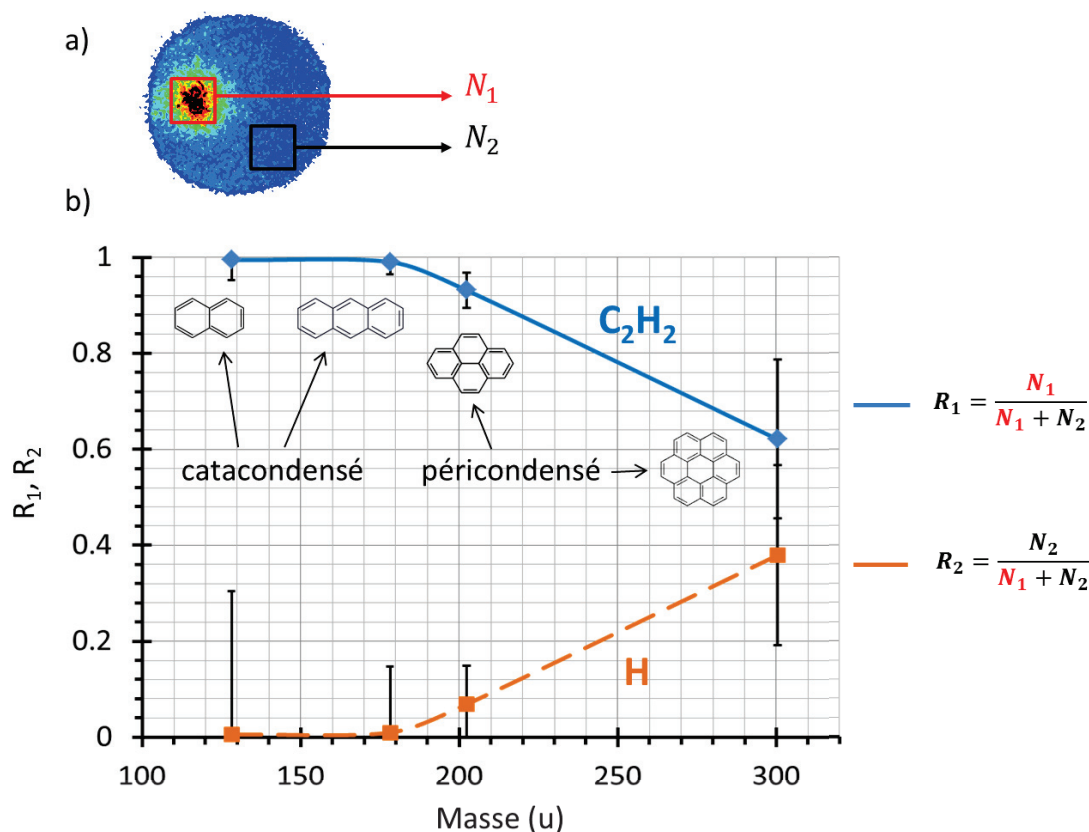


FIGURE 4.2 : a) Exemple de distribution spatiale des neutres détectés sur la galette, et position des deux surfaces d'analyse permettant de calculer N_1 et N_2 . b) Représentation du rapport $R_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ en trait plein bleu et $R_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ en pointillés orange, pour le stockage du cation naphthalène, anthracène, pyrène et coronène, classés par masse croissante.

Nous observons peu de différences entre le naphthalène et l'anthracène : $R_1 \simeq 1$ et $R_2 \simeq 0$, la tache centrale représente la majorité des neutres détectés. Pour le pyrène, R_1 commence à diminuer et donc R_2 s'écarte de zéro. Dans le cas du coronène, R_1 et R_2 sont plus proches, environ 0.6 et 0.4 respectivement. Cette première analyse permet de mettre en évidence une éventuelle tendance à libérer d'autant plus facilement un atome d'hydrogène que la molécule est lourde et condensée.

Remarque : ces résultats justifient l'utilisation d'un discriminateur en position permettant de réduire la fenêtre spatiale de détection du PSD lors des manipulations avec le naphthalène par exemple. La surface de comptage du PSD est réduite à un rectangle encadrant la tache principale dans le but de compter seulement les neutres arrivant dans cette zone. Tous les neutres issus de la dissociation d'ions n'ayant pas la trajectoire voulue et pouvant parasiter le spectre temporel à la base de nos analyses sont ainsi éliminés.

L'image relative à la dissociation des cations pyrène juste après leur photo-excitation met clairement en évidence les deux voies de dissociation, la perte de C_2H_2 correspondant à la tache centrale et la perte de H caractérisée par un fond continu. Nous avons vu que le rapport

entre ces deux composantes donne des indications sur les rapports de branchement, et nous allons nous intéresser maintenant à l'évolution de ces rapports pour les fragments issus de la déshydrogénation successive du cation pyrène.

4.1.2 Cas des fragments du cation pyrène

L'ionisation du pyrène dans la source ECR induit la formation du cation $C_{16}H_{10}^+$ mais aussi celle de cations issus de la dissociation du pyrène dans la source. Un extrait du spectre de masse des ions présents dans la source dans le cas de l'ionisation du pyrène, est présenté dans la figure 4.3 a). Il caractérise l'intensité relative des ions présents dans la source en fonction de leur masse, en unité de masse atomique. Nous observons la présence du cation pyrène pyr^+ et de ses fragments issus de la perte successive d'atomes d'hydrogène $(pyr-nH)^+$ ($n = 0 - 4$). Un comportement pair-impair concernant les intensités relatives des cations est visible sur ce spectre de masse. Les ions moléculaires ayant un nombre pair de sites sans hydrogène ont une intensité plus importante et sont donc plus stables concernant la dissociation : ils ont moins tendance à perdre à nouveau un H que les ions moléculaires avec un nombre impair de sites sans hydrogène. De récents calculs sur les énergies de dissociation pour la déshydrogénation du cation pyrène [20], présentés dans la table 4.1, soutiennent cette interprétation. Les énergies de dissociation sont plus basses pour $(pyr-H)^+$ et $(pyr-3H)^+$, ce qui traduit une moins bonne stabilité de ces ions moléculaires.

TABLE 4.1 : Énergies de dissociation calculées pour la perte de H et de C_2H_2 à partir des ions parents $(pyr-nH)^+$ ($n = 0 - 4$) [20].

		pyr^+	$(pyr-H)^+$	$(pyr-2H)^+$	$(pyr-3H)^+$	$(pyr-4H)^+$
Énergie de dissociation (eV)	H	5.10	3.5	4.48	4.11	4.45
	C_2H_2	6.02		6.0		

Ce comportement pair-impair est également visible sur les images. Le stockage successif des ions $(pyr-nH)^+$ ($n = 0 - 4$) dans le Mini-Ring permet dans chaque cas l'obtention d'une image caractéristique de la distribution spatiale des neutres sur la surface du PSD. La figure 4.3 b) présente les projections des images obtenues par l'enregistrement des neutres détectés durant 70 μs après l'excitation laser des cations à 0.5 ms. Ces projections sont normalisées à l'intensité du pic principal relatif à la détection des C_2H_2 . L'intensité du signal attribué à la perte de H décroît avec la déshydrogénation de l'ion parent, sauf pour $(pyr-3H)^+$ dont l'intensité est proche de celle de $(pyr-H)^+$: la probabilité de $(pyr-3H)^+$ et $(pyr-H)^+$ de se dissocier en perdant un H est plus grande que pour $(pyr-2H)^+$ et $(pyr-4H)^+$. On retrouve l'effet pair-impair observé sur le spectre de masse figure 4.3 a). Nous précisons que cet effet est également visible sur les décroissances du signal de neutres associées aux cations stockés : celles-ci sont plus rapides pour les neutres issus de la dissociation de $(pyr-3H)^+$ et $(pyr-H)^+$,

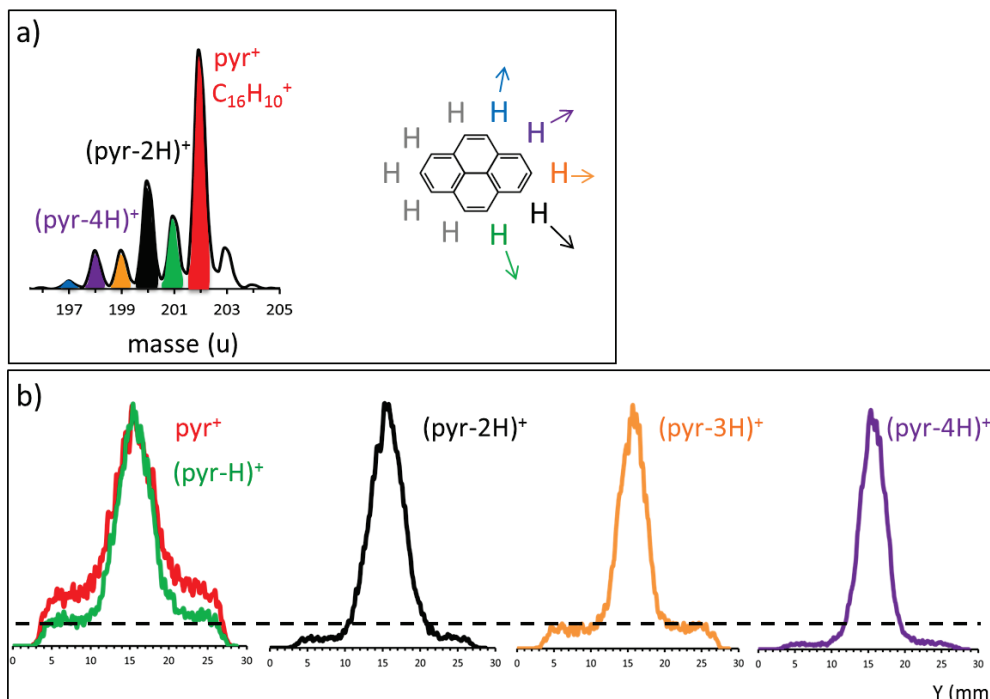


FIGURE 4.3 : a) A gauche, spectre de masse du cation pyrène et ses fragments. A droite, molécule de pyrène avec de manière illustrative en couleur les hydrogènes partant lors des déshydrogénations successives (aucun site préférentiel n'est imposé). b) Projection partielle de l'image des neutres émis par l'ion $(\text{pyr}-n\text{H})^+$ ($n = 0 - 4$). Les projections sont normalisées (unités arbitraires) à l'intensité du pic principal.

ce qui renforce notre interprétation sur l'attribution de la composante continue de l'image à l'émission de H [105].

L'image représentant la distribution spatiale des neutres à la surface du PSD nous renseigne qualitativement sur le processus de dissociation des cations stockés dans le Mini-Ring en fonction de l'énergie interne. L'analyse de l'image donne des informations sur la stabilité des ions moléculaires ainsi que sur les rapports de branchement, en accord avec la littérature récente. Ces analyses restent limitées par des difficultés provenant notamment de la résolution et de l'intégration de tous les signaux de neutres émis entre les déflecteurs D_3 et D_4 . Après une première exploitation des images, caractéristiques de la position des neutres sur le PSD, nous allons nous intéresser aux signaux temporels qui constituent la base de l'étude du refroidissement des ions stockés.

4.2 Analyse temporelle

L'objet de cette partie est d'effectuer une première approche de l'exploitation des signaux temporels des neutres détectés. Le but est d'obtenir des courbes de déclin, ou courbe de décroissance du nombre de neutres émis au cours du temps, corrigées des contraintes expéri-

mentales. Le vide non parfait ($P = 10^{-9}$ mbar) dans l'enceinte où se situe l'anneau induit la dissociation des cations stockés suite à des collisions sur le gaz résiduel ; après avoir expliqué comment corriger les spectres de cette contrainte, nous introduirons les corrections à apporter pour comparer différentes courbes de décroissance entre elles. L'étude des courbes de déclin nous mènera à des conclusions qualitatives sur l'évolution de la distribution en énergie interne des cations stockés. La notion de fenêtre d'observation expérimentale sera discutée, et des hypothèses sur la forme de la distribution en énergie interne des ions stockés seront proposées.

4.2.1 Les courbes de déclin : données brutes

Les cations naphthalène $C_{10}H_8^+$ peuvent être stockés pendant plusieurs millisecondes dans le Mini-Ring. La figure 4.4 montre l'évolution du nombre de neutres émis par les cations $C_{10}H_8^+$ entre les déflecteurs D_3 et D_4 pour un temps de stockage entre 3.3 et 4.0 ms. Il s'agit d'une partie du spectre résultant de l'intégration sur 4 h de cycles de stockage de 11 ms (ce spectre sera présenté en détail plus loin, figure 4.15).

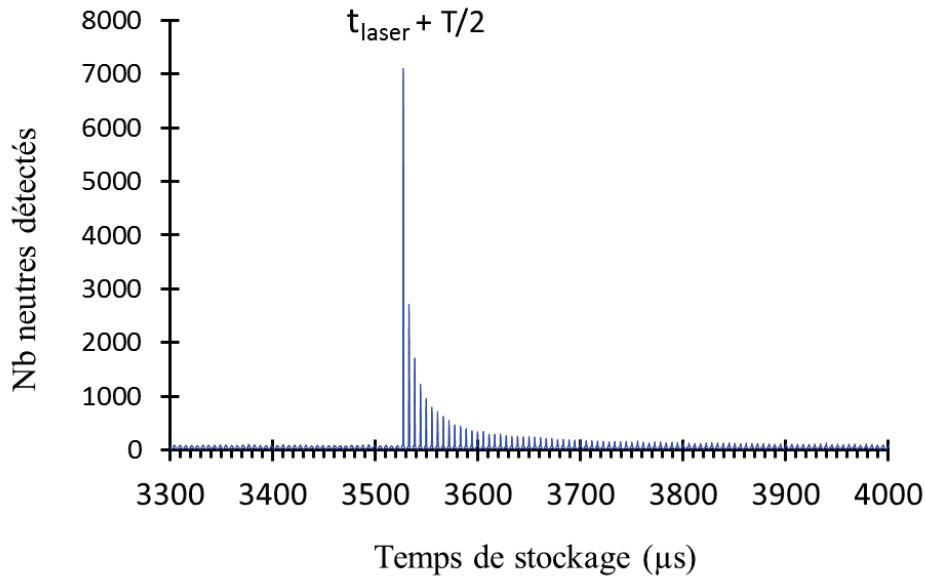


FIGURE 4.4 : Évolution du nombre de neutres émis par les cations $C_{10}H_8^+$ et détectés par le PSD en fonction du temps entre 3.3 et 4.0 ms de stockage. Une excitation laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm est envoyée au temps $t_{\text{laser}} = 3.525$ ms.

Un rayonnement laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm est envoyé au bout d'un temps $t_{\text{laser}} = 3.525$ ms. On remarque que le nombre de neutres détectés avant l'excitation laser est quasi constant : il résulte principalement de la dissociation des ions $C_{10}H_8^+$ suite aux collisions sur le gaz résiduel à la pression $P = 3.8 \cdot 10^{-9}$ mbar. L'excitation laser induit une augmentation de l'énergie interne des ions absorbant les photons et donc augmente leur probabilité de se dissocier : nous observons expérimentalement une nette hausse du nombre de neutres détectés au temps $t_{\text{laser}} + \frac{T}{2}$ avec T la période de rotation des ions dans l'anneau, suivie d'une décroissance caractéristique de la distribution en énergie interne des ions ayant absorbé au moins un photon.

La figure 4.6 est un agrandissement du spectre précédent (figure 4.4) autour du temps t_{laser} , avec une échelle logarithmique des ordonnées pour une meilleure observation des différentes intensités. La partie du spectre avant le tir laser, représentant l'évolution du nombre de neutres émis entre D_3 et D_4 lors du dernier tour du paquet d'ions avant l'excitation laser, nous donne une image de la largeur temporelle du paquet d'ions : nous avons imposé un paquet large, couvrant une grande partie de l'anneau. Aux tours suivants, nous observons que les ions ayant été excités par le laser sont plutôt ceux au milieu du paquet.

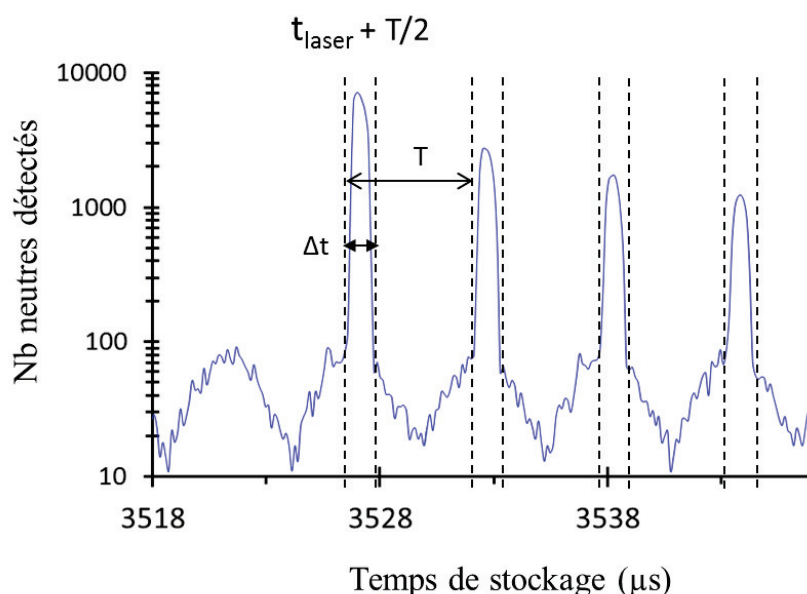


FIGURE 4.5 : Agrandissement du spectre de la figure 4.4 autour du temps d'excitation laser $t_{\text{laser}} = 3.525$ ms. Les zones en pointillés représente les délimitations pour le calcul de l'intégrale du spectre, représentant le nombre de neutres détectés issus de la dissociation retardée des cations naphthalène.

Pour compter le nombre de neutres issus de la dissociation des cations naphthalène, nous utilisons le logiciel Kmax [99] qui permet d'intégrer le nombre de neutres émis, induit par l'excitation laser. Pour ce spectre il s'agit des zones représentées en pointillés sur le spectre 4.5, caractérisées par une largeur Δt encadrant le pic de neutres et une période T , période de rotation de cations dans l'anneau. Le résultat de l'intégrale du spectre expérimental dans les zones sélectionnées jusqu'à 200 μs après t_{laser} est donné par la figure 4.6 : nous l'appellerons courbe de décroissance du nombre de neutres détectés ou courbe de déclin. Le temps de l'excitation laser t_{laser} est pris comme temps de référence, et les premiers neutres sont détectés après un temps de parcours correspondant à une demi-période de trajet dans l'anneau, soit environ 2.8 μs . De plus, les points successifs de la courbe de déclin sont séparés d'un temps correspondant à une période de révolution dans l'anneau soit $T = 5.6$ μs .

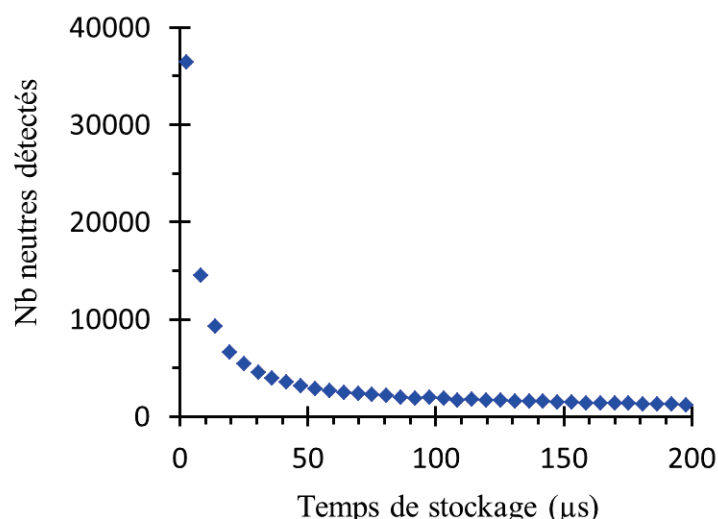


FIGURE 4.6 : Courbe de décroissance du nombre de neutres détectés suite à l'excitation laser à t_{laser} . Seules les 200 premières microsecondes après l'excitation laser sont considérées. Chaque point correspond au résultat de l'intégrale du spectre 4.5 dans les zones sélectionnées. Le temps $t = 0$ correspond au temps du tir laser t_{laser} .

4.2.2 Premières corrections : élimination des neutres émis par collisions sur le gaz résiduel

Afin de seulement considérer l'évolution temporelle des neutres issus de la dissociation retardée des cations naphthalène, nous devons soustraire la contribution résultant des collisions avec le gaz résiduel.

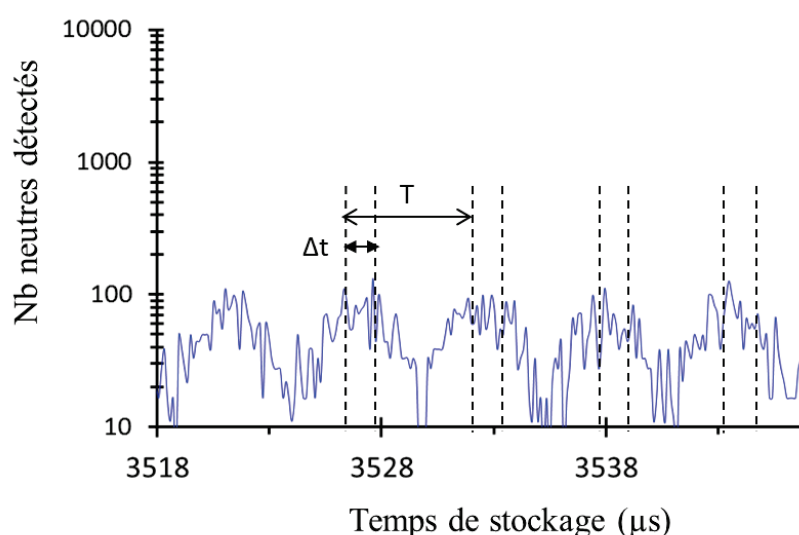


FIGURE 4.7 : Évolution du nombre de neutres émis par $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$ et détectés par le PSD en fonction du temps. Les conditions expérimentales sont identiques à celles de la figure 4.5 mais aucun rayonnement laser n'est envoyé. Le temps d'intégration de ce spectre est inférieur à celui de la figure 4.5 et une normalisation a été réalisée pour que la somme du nombre de neutres émis entre 3000 et 3525 μs soit égale à celle du spectre avec tir laser.

Pour cela nous considérons un spectre de référence, réalisé juste après le spectre figure 4.4, dans les mêmes conditions expérimentales, mais sans excitation laser. Le temps d'intégration de ce spectre (40 min) étant inférieur à celui avec le tir laser (4 h), nous avons réalisé une normalisation pour que la somme du nombre de neutres détectés entre 3000 et 3525 μs , c'est-à-dire juste avant le tir laser, soit identique. Ce spectre de référence, agrandi dans la partie autour de 3.525 ms, est représenté dans la figure 4.7 avec la même échelle que le spectre figure 4.5. La courbe de décroissance résultant de l'intégration pendant les mêmes intervalles de temps que sur la figure 4.5 est présentée figure 4.8. Sur les 200 μs considérées nous observons un nombre plutôt constant de neutres émis principalement par collisions sur le gaz résiduel. Il suffit alors de soustraire les points de la figure 4.8 à ceux de la figure 4.6.

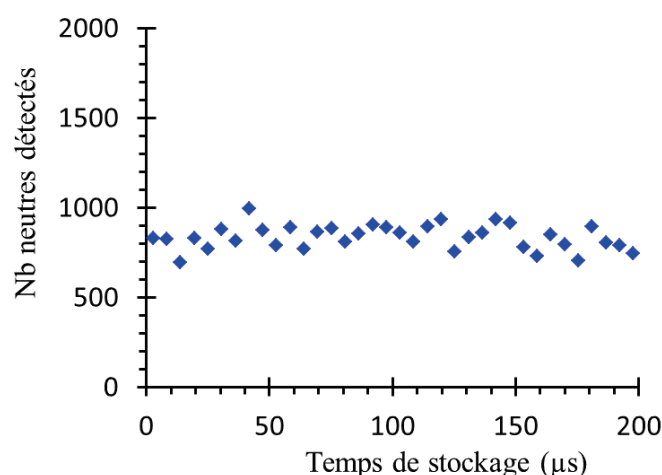


FIGURE 4.8 : Signal de neutres sur 200 ms : chaque point correspond au résultat de l'intégrale du spectre figure 4.7 dans les zones sélectionnées. On estime une incertitude de $\pm 10\%$ pour chaque point. Le temps $t = 0$ correspond au temps du tir laser t_{laser} du spectre figure 4.5.

4.2.3 Corrections avancées pour les spectres à multiexcitations laser

Notre but étant d'étudier le refroidissement des cations naphthalène au cours du temps, nous avons besoin de venir sonder la distribution en énergie à différents instants du stockage. Pour cela nous envoyons plusieurs excitations laser à des temps différents, durant le même cycle de stockage : ce type d'expérience permet d'obtenir des courbes de déclin à différents temps de stockage avec les mêmes conditions de stockage et de source, et limite de plus les normalisations. Dans l'objectif de comparer ces différentes courbes de décroissance nous allons devoir tenir compte de l'élargissement des paquets d'ions au cours du stockage, du recouvrement avec le laser et du taux de comptage aux temps longs.

Nous appellerons **spectre 1**, le spectre expérimental présenté sur la figure 4.9. Ce spectre résulte de l'intégration sur 5 h de cycles de stockage de 5 ms (environ 3 millions et demi de cycles). Une excitation laser de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ (deuxième harmonique du laser Nd :YAG) est envoyée toutes les millisecondes (taux de répétition de 997 Hz) à partir de 0.5 ms de stockage.

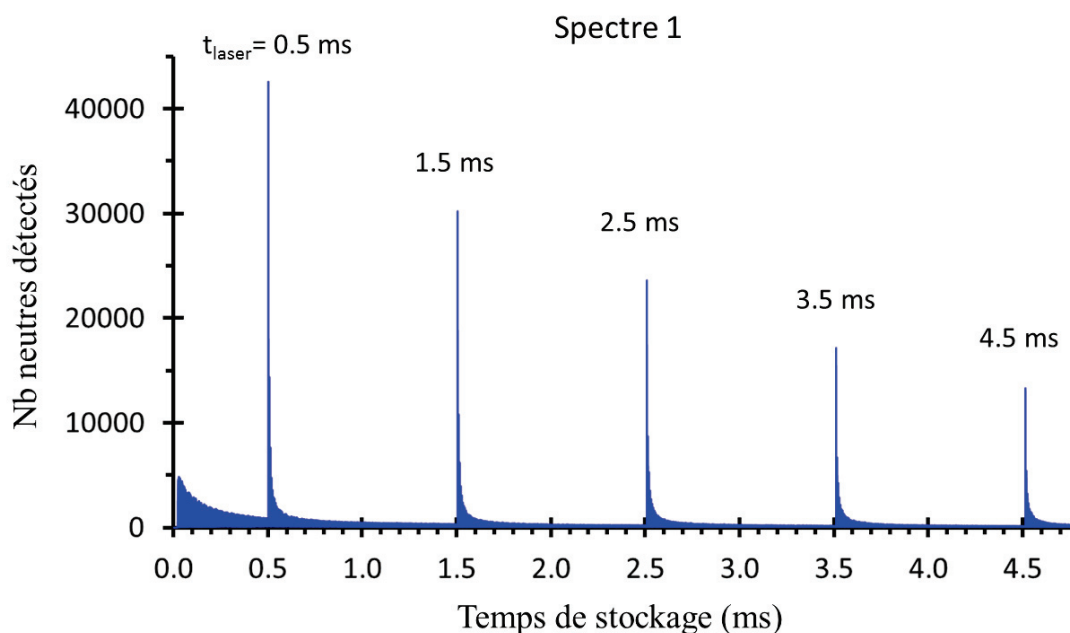


FIGURE 4.9 : Spectre 1 : évolution du nombre de neutres détectés par le PSD en fonction du temps. Dans un même cycle de stockage, une excitation laser ($\lambda = 532$ nm) est envoyée au bout de 0.5 ms, puis 1.5 ms, 2.5 ms, 3.5 ms et 4.5 ms.

Nous n'étudierons pas la première décroissance car elle résulte de la combinaison de neutres issus de la dissociation due à l'excitation laser, aux collisions sur le gaz résiduel, mais aussi à l'excitation des ions dans la source. La dissociation retardée des ions excités dans la source devenant négligeable vers 1.5 ms, nous nous intéressons particulièrement aux 4 décroissances suivant les excitations à 1.5, 2.5, 3.5 et 4.5 ms. La méthode d'analyse avec le logiciel Kmax est la même que précédemment : la correction des collisions sur le gaz résiduel est réalisée à l'aide d'un autre spectre obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que celui représenté figure 4.9 mais sans excitation laser.

En voulant comparer les 4 décroissances, il se pose la question de la constance du nombre d'ions excités par le laser. Deux facteurs principaux sont responsables d'un nombre d'ions excités qui peut varier à chaque tir laser : l'élargissement du paquet d'ions au cours du temps et le recouvrement entre le faisceau laser et le paquet d'ions.

4.2.3.1 Déformation du paquet d'ions

L'élargissement du paquet d'ions est un fait expérimental observable dès les premières millisecondes de stockage. Les figures 4.10 a) et b) présentent l'évolution sur deux tours dans l'anneau du nombre de neutres détectés et émis par les cations naphthalène : la figure a) correspond à un temps de stockage vers 50 μ s et la figure b) à un temps de stockage vers 2400 μ s. Ces deux figures sont des agrandissements sélectifs du **spectre 1** figure 4.9.

Une fonction $H(t)$ à plusieurs paramètres peut être utilisée pour ajuster l'évolution temporelle du nombre de neutres émis et détectés sur une période. Il s'agit d'une combinaison de deux

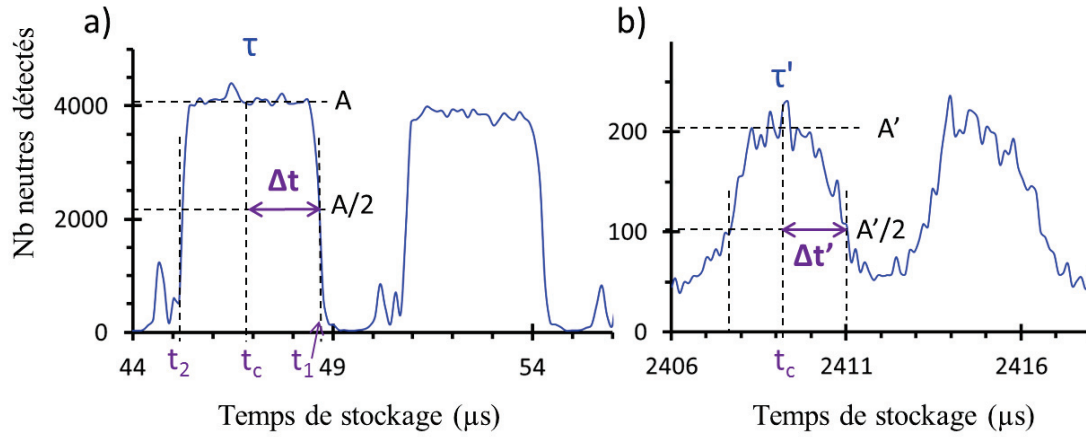


FIGURE 4.10 : Agrandissement sélectif du spectre de la figure 4.9, représentant l'évolution du nombre de neutres détectés sur deux périodes dans l'anneau pour un temps de stockage entre 44 et 55 μ s (spectre a) et entre 2406 et 2417 μ s (spectre b).

fonctions de type statistique de Fermi-Dirac pour reproduire les fronts montants et descendants du signal de neutres :

$$H(t) = A \frac{1}{1 + e^{(t-t_1)/\tau}} \frac{1}{1 + e^{-(t-t_2)/\tau}} \quad (4.1)$$

avec A le nombre maximal moyen de neutres détectés sur un tour, τ une constante caractéristique de l'éloignement à la forme à fronts verticaux, t_1 et t_2 les temps correspondants à un nombre de neutres égal à $A/2$. On pose $t_c = (t_1 + t_2)/2$ le temps moyen du signal de neutre et $\Delta t = (t_1 - t_2)/2$ sa demi-largeur temporelle à $A/2$. L'équation (4.1) peut s'écrire sous la forme :

$$H(t) = \frac{A}{1 + 2e^{-\Delta t/\tau} \cosh\left(\frac{t-t_c}{\tau}\right) + e^{-2\Delta t/\tau}} \quad (4.2)$$

Pour chaque pic de neutres à ajuster, t_c est fixé, et les paramètres ajustables sont A , Δt et τ . L'évolution des deux paramètres donnant des informations sur la forme du paquet d'ions, Δt et τ , est tracée figure 4.11 a) et b) respectivement. Pour des temps de stockage supérieurs à 2 ms, le nombre de neutres détectés est faible et l'incertitude sur les paramètres ajustés plus importante. Nous retiendrons ici que le paramètre Δt semble rester constant à la valeur moyenne de 1.7 μ s et que τ augmente quasi linéairement avec le temps de stockage. Les variations de ces deux paramètres indiquent que durant les 4 premières millisecondes de stockage, le paquet d'ions se déforme et s'écarte de la distribution à fronts quasi-verticaux initialement créée par le hacheur. Cette déformation peut être due à deux facteurs principaux : la dispersion en énergie cinétique des ions et la possibilité de stocker des trajectoires d'ions légèrement différentes dans l'anneau. La répulsion coulombienne entre les cations et la diffusion suite aux collisions sur le gaz résiduel peuvent aussi induire une déformation du paquet d'ions mais sont négligeables dans notre cas où le vide est poussé ($P = 10^{-9}$ mbar) et la densité d'ions faible (environ $4 \cdot 10^4$ ions dans un paquet, soit une densité de 10^{10} ions/m³).

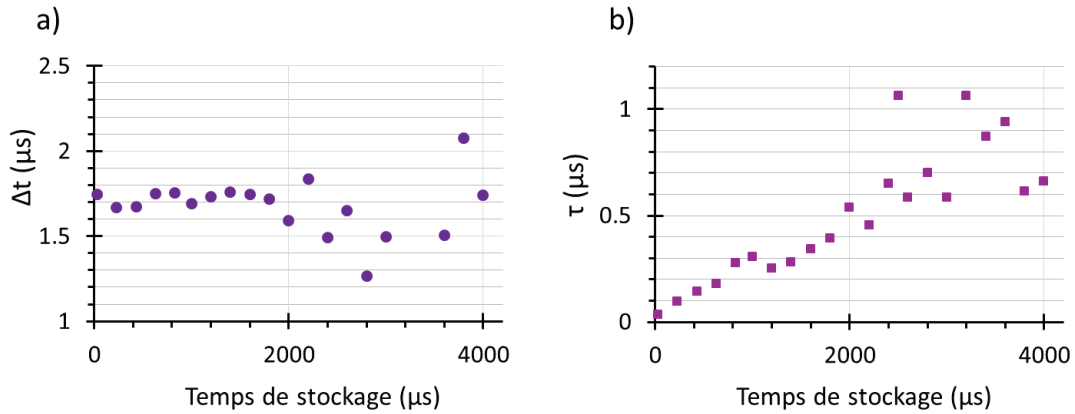


FIGURE 4.11 : Évolution temporelle des paramètres décrivant la forme du pic de neutres : a) Δt caractérisant la demi-largeur à mi-hauteur du pic de neutres, b) τ caractérisant la déformation du pic de neutres sur une période.

L'étalement du paquet d'ions induit une diminution du nombre d'ions excités par le laser. Il va falloir tenir compte de cet effet dans les corrections.

4.2.3.2 Recouvrement du paquet d'ions et du faisceau laser

Pour que les décroissances dues aux 4 tirs laser soient comparables, il faut que le recouvrement du faisceau laser et du paquet d'ions soit identique au cours du temps, et donc que le taux de répétition du laser soit proportionnel à la période de révolution des ions dans l'anneau. Nous faisons l'hypothèse que seuls quelques pourcents des ions absorbent l'énergie du laser : même si le laser irradie la même partie du paquet nous faisons l'hypothèse qu'il y a peu de chance qu'un ion soit réchauffé. Ceci a bien été vérifié en comparant les spectres où une seule excitation laser est envoyée avec ceux où plusieurs excitations laser sont envoyées : les courbes de déclin sont quasi-identiques aux mêmes temps de stockage aux barres d'erreur près. Cette vérification fait l'objet de la partie 5.6 du chapitre 5. Pour minimiser les corrections nous devons régler la période du laser de telle sorte que toutes les millisecondes, le laser excite la même partie du paquet. Ce réglage est délicat car la précision sur la fréquence de répétition du laser est de 1 Hz.

4.2.3.3 Spectre de référence

Afin de corriger les spectres expérimentaux de l'élargissement du paquet d'ions, de l'excitation laser d'une partie différente du paquet d'ion à chaque tir laser et des problèmes de comptage liés à l'acquisition Kmax apparaissant après quelques millisecondes, nous avons réalisé un spectre "de référence". Pour obtenir ce spectre nous avons stocké sur 8 ms un paquet temporellement large de cations naphthalène, remplissant tout l'anneau, nous avons réglé une excitation laser toutes les millisecondes et utilisé l'acquisition avec la carte NI LabVIEW. L'intensité du premier pic après l'excitation laser, c'est-à-dire le nombre de neutres détectés par le PSD une demi-période après l'excitation laser, est représentée figure 4.12 par

les triangles rouges. L'avantage de travailler avec un paquet d'ions remplissant tout l'anneau est qu'il n'y a plus de problèmes concernant l'élargissement du paquet au cours du temps, et la position de la partie du paquet excitée par le laser à chaque milliseconde. De plus, rappelons que malgré sa résolution temporelle plus faible, l'acquisition LabVIEW n'est pas limitée quant au nombre d'événements détectés pour chaque cycle. Les intensités du premier pic de neutres après chaque excitation laser du spectre à corriger (figure 4.9) sont superposées sur la figure 4.12.

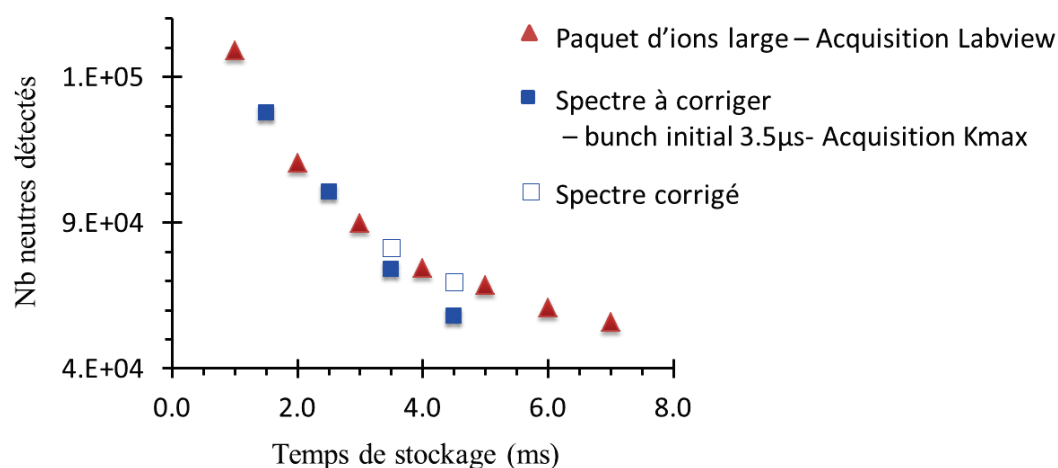


FIGURE 4.12 : Nombre de neutres émis lors du premier demi-tour après l'excitation laser dans deux expériences différentes. Les triangles rouges : paquet d'ions $C_{10}H_8^+$ très large temporellement, remplissant tout l'anneau et acquisition LabVIEW. Les carrés bleus pleins : spectre à corriger de la figure 4.9 avec un paquet d'ions initialement de 3.5 μs et acquisition Kmax. Les deux carrés vides correspondent au spectre corrigé (seuls les deux derniers points du spectre sont corrigés).

Par rapport au spectre de référence, on observe une chute du nombre de neutres détectés lors du premier tour après les deux dernières excitations laser, à 3.5 et 4.5 ms. Un facteur correctif pour chaque point doit alors être appliqué pour que l'évolution temporelle corresponde à celle du spectre de référence : les carrés vides sont obtenus par un facteur correctif de 1.1 pour l'intensité à 3.5 ms et 1.2 à 4.5 ms.

Ainsi, après la première correction due aux collisions sur le gaz résiduel, un facteur correctif est appliqué à toute la décroissance suivant l'excitation à 3.5 et 4.5 ms, permettant de s'affranchir des contraintes expérimentales telle que l'élargissement du paquet d'ions, la position de la partie du paquet excitée par le laser et les défauts d'acquisition. Les quatre décroissances corrigées peuvent être maintenant analysées.

4.2.4 Analyse des décroissances : facteur de décroissance alpha

L'analyse des décroissances va nous permettre d'obtenir des informations sur la distribution en énergie des cations naphthalène stockés. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, une décroissance peut être ajustée avec une loi de puissance du type $t^{-\alpha}$ avec α le facteur de décroissance. L'évolution de ce facteur α au cours du temps nous renseigne qualitativement sur l'évolution de la distribution en énergie interne des cations stockés.

Les 10 premiers points de la décroissance corrigée due à l'excitation laser à $t_{\text{laser}} = 1.5$ ms du **spectre 1** (figure 4.9) sont présentés figure 4.13 ; l'ajustement avec une loi de puissance du type $t^{-\alpha}$ donne un facteur alpha de 1.10 avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9979$.

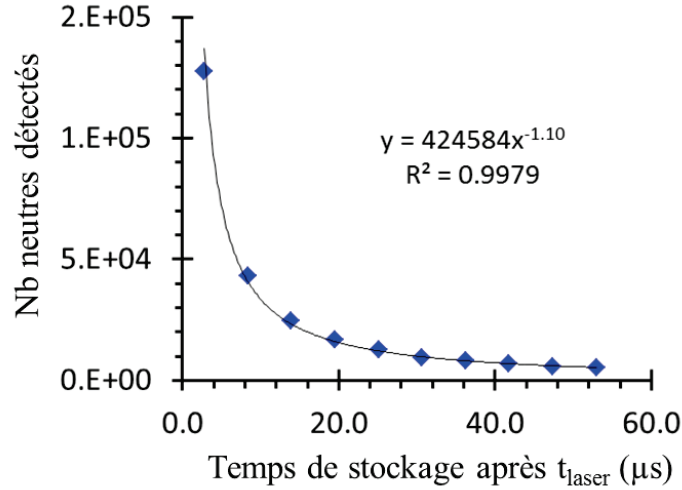


FIGURE 4.13 : Détermination du facteur de décroissance α par l'ajustement avec une loi de puissance du type $t^{-\alpha}$ du nombre de neutres détectés pour les 10 premiers tours après l'excitation laser à $t_{\text{laser}} = 1.5$ ms.

La figure 4.14 représente le déclin des neutres sur les 10 premiers tours après une excitation laser à $t_{\text{laser}} = 1.5, 2.5, 3.5$ et 4.5 ms. Ces décroissances sont ajustées avec une loi de puissance en $t^{-\alpha}$. Le graphique a) représente les données en échelle linéaire et le b) en échelle logarithmique. Les facteurs de décroissance alpha ainsi déterminés sont répertoriés dans la colonne " α spectre 1" du tableau 4.2. Comme discuté au chapitre 2, la diminution du facteur de décroissance α quand t_{laser} augmente, indique le déplacement du seuil en énergie de la distribution vers les basses énergies.

Afin d'observer l'évolution des facteurs de décroissance pour des temps t_{laser} plus grands, nous avons réalisé un autre spectre expérimental, appelé **spectre 2**, qui est représenté sur la figure 4.15. Ce spectre a été réalisé en stockant les cations naphthalène dans le Mini-Ring par cycle de 11 ms. Le spectre commence à 3.5 ms pour avoir une zone commune au **spectre 1** dans le but d'une comparaison, et se termine à 11 ms car l'acquisition utilisée ne permet pas d'enregistrer des données sur plus de 8 ms. En corrigeant ce **spectre 2** de la même manière que le **spectre 1**, nous obtenons 8 décroissances que nous ajustons avec une loi de puissance du type $t^{-\alpha}$ pour déterminer les facteurs de décroissance alpha. Ces derniers sont récapitulés dans la colonne " α spectre 2" du tableau 4.2. L'évolution des facteurs α en fonction du temps d'excitation laser t_{laser} est représentée graphiquement figure 4.16. Nous observons tout d'abord un bon recouvrement des facteurs de décroissance α entre le spectre 1 et 2 à 3.5 ms et 4.5 ms : la reproductibilité de l'expérience est confirmée, ce qui donne un sens à la comparaison des facteurs α entre le spectre 1 et le spectre 2. Ensuite, la tendance générale visible sur ce graphique est que le facteur α diminue quand t_{laser} augmente. Toutefois cette diminution est plus rapide pour t_{laser} de 1.5 à 4.5 ms ($\Delta\alpha \simeq 0.16$) que pour t_{laser} de 7.5 à 10.5 ms ($\Delta\alpha \simeq 0.02$) où α semble se stabiliser.

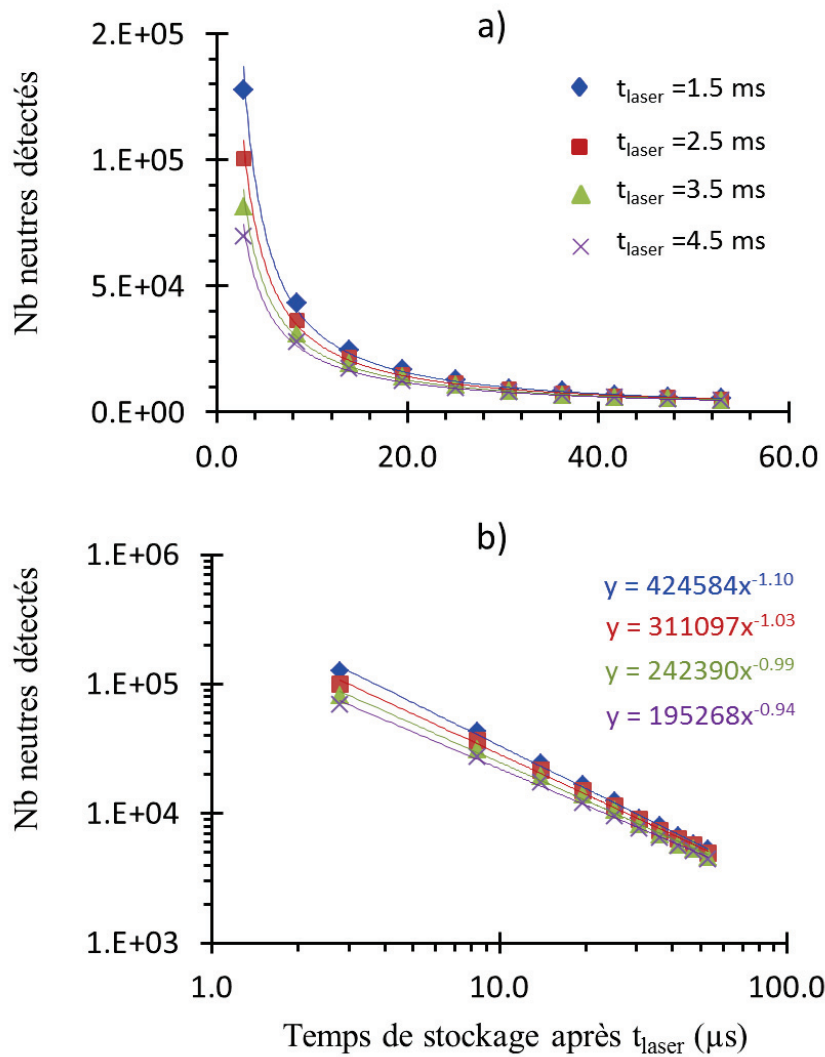


FIGURE 4.14 : Évolution du nombre de neutres détectés en fonction du temps suite aux 4 excitations laser à $t_{\text{laser}} = 1.5, 2.5, 3.5$ et 4.5 ms. Les symboles caractérisent les points expérimentaux corrigés et les lignes les ajustements avec la loi du type $t^{-\alpha}$. Le spectre a) représente les données avec une échelle linéaire, le spectre b) avec une échelle logarithmique.

TABLE 4.2 : Comparaison des facteurs alpha en fonction du temps de l'excitation laser t_{laser} .

t_{laser} (ms)	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5
α spectre 1	1.10	1.03	0.99	0.94						
α spectre 2			0.99	0.93	0.93	0.90	0.88	0.86	0.87	0.86

Ces données nous permettent d'obtenir des informations qualitatives sur l'évolution de la distribution en énergie interne des ions stockés et donc sur le refroidissement des cations $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$: au cours du temps, les cations naphthalène se refroidissent et le seuil de leur distribution en énergie interne se déplace vers les basses énergies. Ce déplacement est plus important lors des premières millisecondes et tend à se stabiliser après 8 ms.

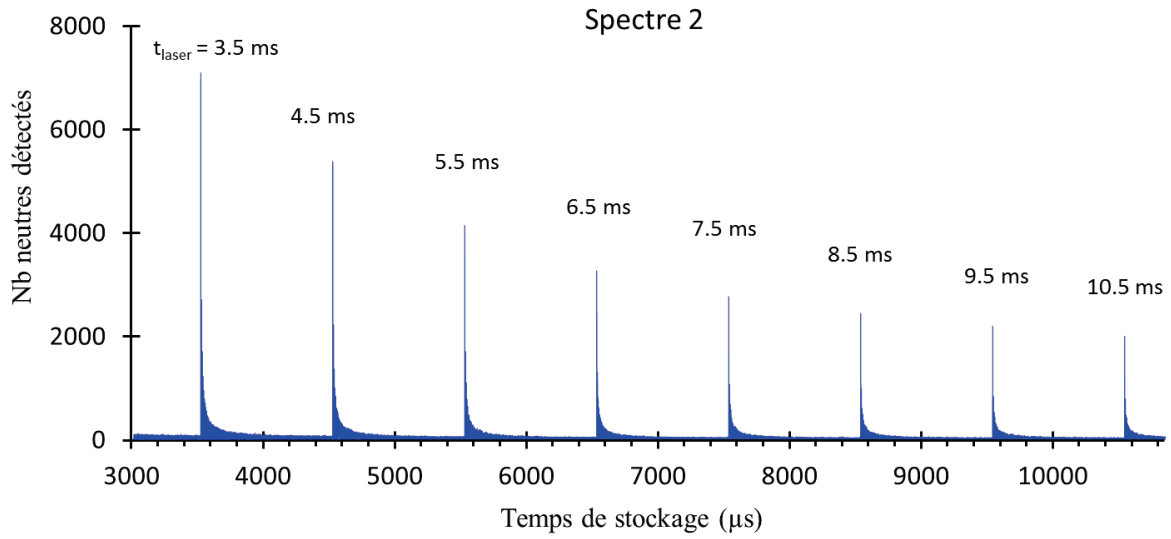


FIGURE 4.15 : Spectre 2 : évolution du nombre de neutres détectés par le PSD en fonction du temps, à partir de 3 ms de stockage. Dans un même cycle de stockage, une excitation laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm) est envoyée toute les millisecondes à partir de 3.5 ms (taux de répétition des pulses 997 Hz).

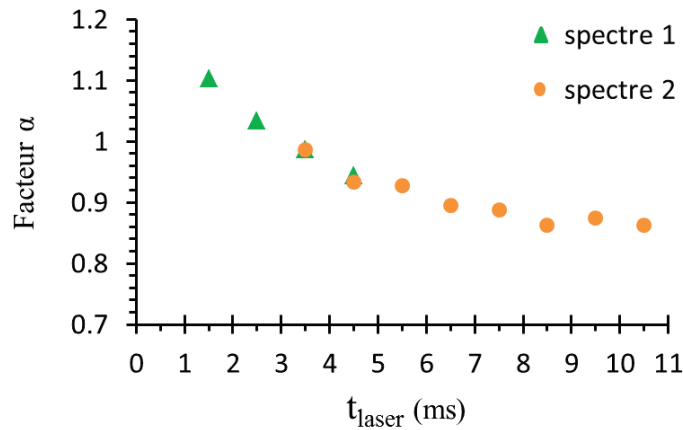


FIGURE 4.16 : Évolution des facteurs α en fonction du temps d'excitation laser t_{laser} . Les triangles verts correspondent aux facteurs α des 4 décroissances du **spectre 1**, avec des excitations laser à des temps t_{laser} compris entre 1.5 et 4.5 ms. Les ronds orange désignent les facteurs α des 8 décroissances du **spectre 2**, avec des excitations laser à t_{laser} compris entre 3.5 et 10.5 ms.

4.2.5 Notion de fenêtre d'observation et forme de la distribution en énergie

4.2.5.1 Fenêtre d'observation en énergie

Pour que nous puissions observer la dissociation des cations naphtalène et étudier leur refroidissement, nous devons tenir compte de l'existence de la *fenêtre d'observation en temps* dans notre expérience. Il s'agit de l'intervalle de temps dans lequel nous enregistrons les données expérimentales. La borne inférieure de cette fenêtre en temps correspond à l'instant

de détection des premiers neutres juste après l'excitation laser. En prenant comme temps de référence l'entrée des cations dans l'anneau, nous détectons expérimentalement les premiers neutres émis par dissociation entre les déflecteurs D_3 et D_4 lors du premier tour dans l'anneau, soit en moyenne après une demi-période de stockage $T/2 \approx 2.8 \mu\text{s}$. L'évolution du taux de dissociation $k_{\text{Diss}}(E)$ pour la perte de C_2H_2 en fonction de l'énergie interne du cation naphthalène [86] est représentée sur la figure 4.17. Nous pouvons alors déterminer l'énergie interne des ions correspondant à la borne inférieure de la fenêtre en temps :

$$\frac{1}{k_{\text{Diss}}(E_+)} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ s} \Rightarrow k_{\text{Diss}}(E_+) \approx 3.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \Rightarrow E_+ \approx 8.5 \text{ eV} \quad (4.3)$$

La borne supérieure de la fenêtre en temps de notre expérience correspond au dernier point expérimental de la décroissance que nous analysons, généralement vers $165 \mu\text{s}$ fixé par le rapport signal sur bruit :

$$\frac{1}{k_{\text{Diss}}(E_-)} = 165 \cdot 10^{-6} \text{ s} \Rightarrow k_{\text{Diss}}(E_-) \approx 6.0 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \Rightarrow E_- \approx 7.1 \text{ eV} \quad (4.4)$$

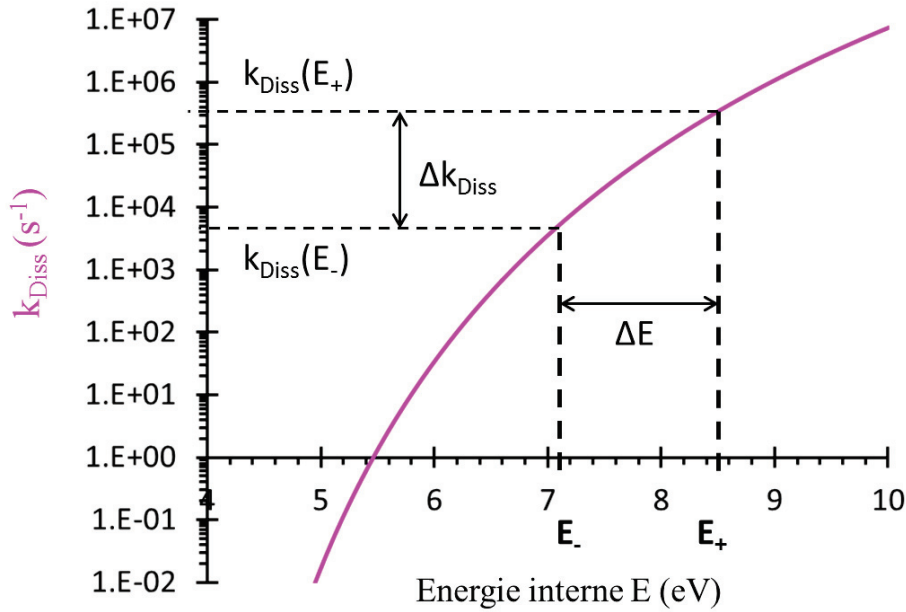


FIGURE 4.17 : La courbe rose représente le taux de dissociation k_{Diss} du cation naphthalène pour la perte de C_2H_2 , issu de l'ajustement de données expérimentales avec le modèle R.R.K.M [86]. ΔE représente la fenêtre en énergie dans notre expérience avec les cations naphthalène pour l'étude d'une décroissance après excitation laser.

E_+ et E_- déterminent une fenêtre en énergie interne, $7.1 \text{ eV} \leq E \leq 8.5 \text{ eV}$, de largeur $\Delta E \approx 1.4 \text{ eV}$. Les ions d'énergie supérieure à 8.5 eV vont se dissocier avant de passer dans le déflecteur D_3 . Cette fenêtre en énergie peut être élargie en détectant par exemple les neutres entre les déflecteurs D_2 et D_3 .

4.2.5.2 Lien entre fenêtre en énergie et longueur d'onde d'excitation

L'existence d'une fenêtre en énergie impose pour un bon fonctionnement de l'expérience, une gamme de longueur d'onde pour les photons d'excitation provenant du laser. Lorsque les cations naphthalène ont une énergie interne trop basse pour se dissocier, le laser est utilisé comme sonde : l'excitation laser entraîne une augmentation de l'énergie interne des cations et provoque leur dissociation. Pour que nous puissions observer cette dissociation, l'énergie du photon laser doit être suffisante pour que le seuil en énergie de la distribution excitée $E_s + E_{\gamma\text{laser}}$ (avec E_s l'énergie seuil et $E_{\gamma\text{laser}}$ l'énergie apportée par le photon laser) se trouve dans la fenêtre en énergie. Nous faisons l'hypothèse que l'absorption de plus d'un photon par cation est négligeable, et cette hypothèse sera discutée dans le chapitre 5 (partie 5.8). La figure 4.18 illustre de manière très schématique l'excitation d'une distribution en énergie quelconque avec un front vertical à l'énergie E_s . L'excitation d'une partie de cette distribution par un photon d'énergie $E_{\gamma\text{laser}}$ bien choisie entraîne un processus de photodissociation observable par l'expérimentateur car le seuil de distribution excitée à l'énergie $E_s + E_{\gamma\text{laser}}$, se trouve dans la fenêtre en énergie ΔE . Si $E_s + E_{\gamma\text{laser}}$ est supérieure à E_+ , une partie de la distribution excitée sera dans la fenêtre d'observation donc le processus de photodissociation sera observé, mais suivant la forme de la distribution, l'interprétation du refroidissement peut être difficile : par exemple si la distribution en énergie dans la fenêtre est constante, on se retrouve dans le cas de la figure 2.14 chapitre 2 page 50, avec un facteur $\alpha = 1$ ne variant pas au cours du temps tant que la distribution reste constante dans la fenêtre, ce qui ne nous permet pas d'étudier le refroidissement.

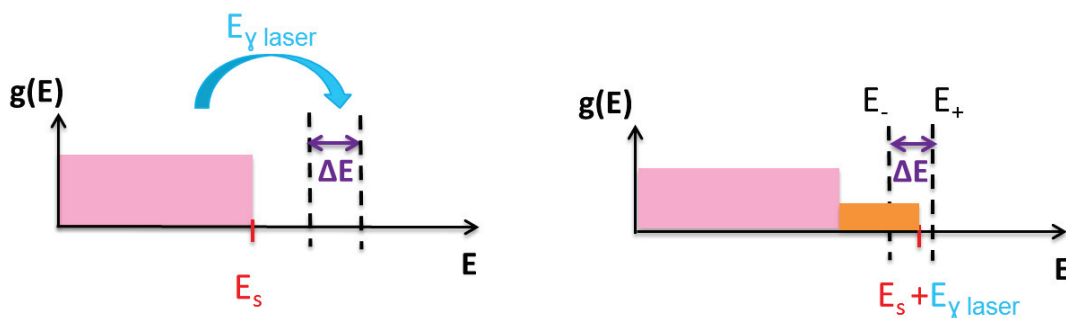


FIGURE 4.18 : Schématisation très simplifiée pour expliquer le choix de la longueur d'onde d'excitation du laser. E_s représente l'énergie seuil de la distribution, $E_{\gamma\text{laser}}$ l'énergie des photons du laser et ΔE la largeur de la fenêtre en énergie. $E_{\gamma\text{laser}}$ doit être telle que $E_s + E_{\gamma\text{laser}}$ soit dans la fenêtre en énergie de l'expérience.

L'évolution du facteur α est un critère qui permet au moins qualitativement de tester si la longueur du photon λ est adaptée. Dans nos expériences, nous observons un processus de photo-dissociation qui évolue au cours du temps (diminution des facteurs de décroissance α au cours du stockage pour le **spectre 1** et les **spectre 2**), donc $\lambda = 532$ nm est bien adaptée pour l'étude du refroidissement des cations de naphthalène dans le Mini-Ring.

4.2.5.3 Hypothèses sur la forme de la distribution en énergie interne

Comme nous venons de le voir, le choix de la longueur d'onde des photons d'excitation est essentiel pour l'étude du refroidissement. Nous allons comparer deux expériences réalisées dans les mêmes conditions : les cations naphthalène sont stockés dans le Mini-Ring par cycle de 40 ms avec une excitation laser toutes les millisecondes. Cependant, la longueur d'onde d'excitation est différente pour chaque spectre. Le graphique a) de la figure 4.19 représente

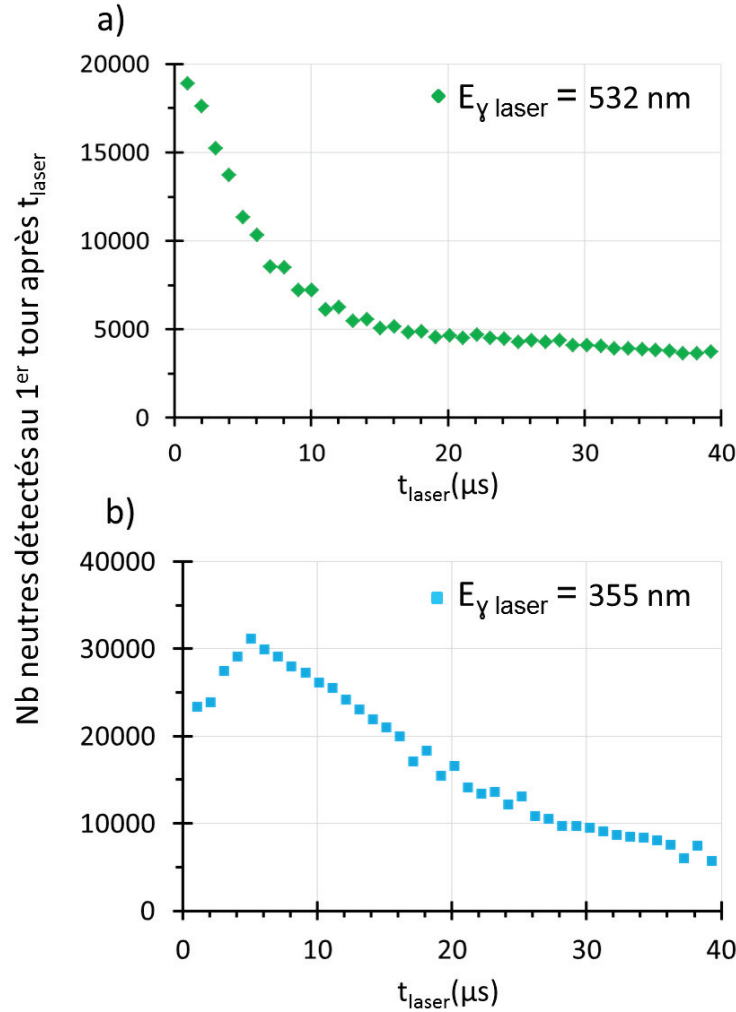


FIGURE 4.19 : Évolution du nombre de neutres détectés lors du premier tour des ions dans l'anneau après l'excitation laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm (a), $\lambda = 355$ nm (b), au temps t_{laser} .

l'évolution du nombre de neutres détectés lors du premier demi-tour après une excitation laser des cations avec la longueur d'onde $\lambda = 532$ nm ($E_{\gamma \text{ laser}} = 2.33$ eV). Le graphique b) de la figure 4.19 a été obtenu avec une longueur d'onde d'excitation laser $\lambda' = 355$ nm ($E'_{\gamma \text{ laser}} = 3.5$ eV). En comparant qualitativement ces deux expériences, on remarque que dans le cas a) le nombre de neutres détectés au premier tour après excitation laser diminue avec le temps d'excitation laser, alors que dans le cas b) il commence par augmenter puis diminue après 5 ms. Cette différence d'évolution ne peut s'expliquer que par la présence d'une distribution en énergie interne étroite. En effet, le cas a) nous informe que le front de la

distribution en énergie est dans la fenêtre (illustration figure 4.20 a). D'autre part, dans le cas b) où l'énergie d'excitation est plus grande, il est possible d'interpréter ces résultats avec une grande partie de la distribution en énergie qui dépasse E_+ de telle façon que le seuil montant de la distribution se trouve dans la fenêtre ΔE . Au cours du refroidissement, la distribution en énergie entre dans la fenêtre ce qui provoque l'augmentation du nombre de neutres détectés. La diminution après 5 ms montre que la distribution en énergie interne n'est pas large et que le front descendant passe dans la fenêtre au cours du refroidissement. Cette interprétation est illustrée figure 4.20 b). Nous précisons que la déformation de la distribution en énergie interne en raison de la déplétion par dissociation n'est pas représentée sur cette illustration.

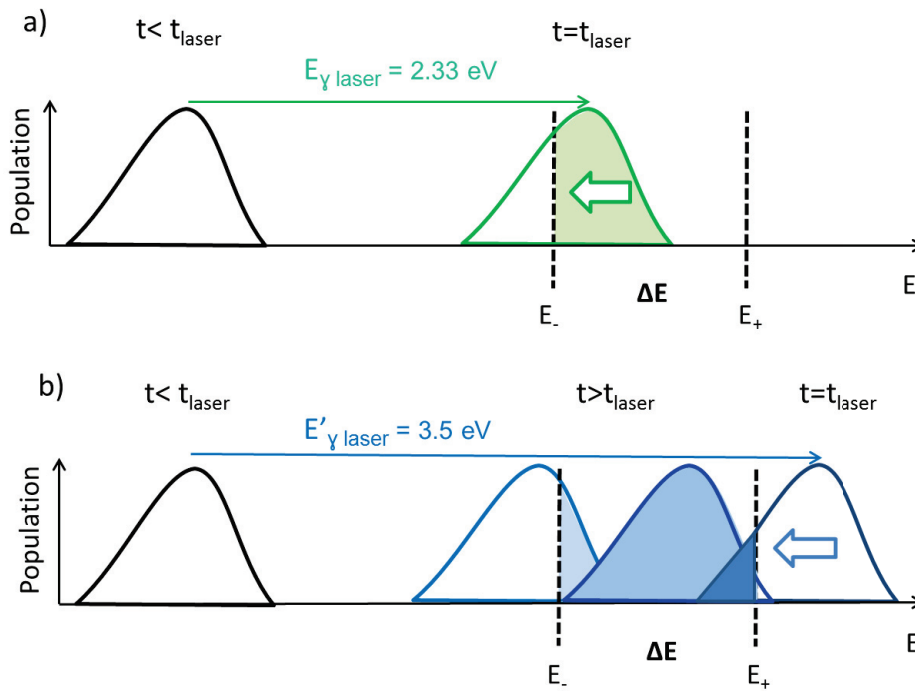


FIGURE 4.20 : Interprétation qualitative des spectres obtenus figure 4.19.

La courbe de décroissance du nombre de neutres émis en fonction du temps constitue la base de la recherche de la distribution en énergie interne des ions stockés et l'étude du refroidissement. Nous avons dans cette partie interprété qualitativement l'évolution de cette distribution en énergie interne, qui semble être plutôt étroite et qui se décale vers les basses énergies au cours du temps. Afin d'obtenir des informations quantitatives concernant le refroidissement des cations de naphthalène que nous discuterons dans le dernier chapitre, un programme d'analyse numérique a été développé pour exploiter les courbes de déclin et estimer la distribution en énergie interne des ions la plus probable responsable de ces déclins.

4.3 Développement d'un programme d'analyse numérique en C

J'ai développé cet outil d'analyse complémentaire dans le but d'ajuster les courbes de déclin des neutres à partir d'une distribution en énergie interne dont les paramètres sont variables.

4.3.1 Principe du programme

Ce programme permet d'obtenir la distribution en énergie la plus probable, des ions stockés dans l'anneau se dissociant suite à l'excitation laser, ainsi que son évolution temporelle. Il est adaptable à toutes les molécules. La technique d'analyse inclut la dissociation et le refroidissement radiatif électronique, ce qui permet de comparer leur influence respective sur l'évolution temporelle des distributions en énergie. Les courbes de décroissance du nombre de neutres détectés en fonction du temps peuvent être modélisées.

Nous considérons dans le cadre de notre étude un large paquet d'ions remplissant la partie de l'anneau comprise entre D_1 et D_2 , soit une largeur temporelle d'environ $0.9 \mu\text{s}$ pour le cation naphthalène accéléré à 12 keV . En fonction de leur énergie interne, les ions vont se dissocier plus ou moins rapidement : nous faisons l'hypothèse que la perte de C_2H_2 et la perte de H sont deux voies de dissociation équiprobables, mais pour des raisons techniques au niveau de l'efficacité de collection et de détection, nous ne pouvons détecter que les C_2H_2 . Cette hypothèse d'équiprobabilité reste raisonnable dans le cas du naphthalène (les taux de dissociation $k_{\text{Diss}}(E)$ pour la perte de H et pour la perte de C_2H_2 sont très proches, figure 2.11 page 46). Les taux de dissociation utilisés et taux de transition par fluorescence $k_{\text{Elec}}(E)$ sont ceux définis dans le chapitre 2.

4.3.2 Modélisation de la courbe de déclin des neutres émis par une population d'ions

4.3.2.1 Discretisation de l'énergie et du temps

L'énergie E est discrétisée de $E_{\min}=0 \text{ eV}$ à $E_{\max}=15 \text{ eV}$ par pas de $\delta E = 0.1 \text{ eV}$ ($\delta E \ll$ largeur distribution en énergie). Le temps t est discrétisé de $t_{\min}=0 \text{ s}$ à $t_{\max}=220 \mu\text{s}$ par pas de $\delta t = 2 \text{ ns}$ (δt correspond à moins d'un millièème du pas en temps expérimental $\Delta t = 5.6 \mu\text{s}$). La distribution en énergie interne des ions $g(E)$ est supposée gaussienne :

$$g(E) = \frac{A}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(E-E_0)^2/(2\sigma^2)} \quad (4.5)$$

Cette forme particulière pour la distribution en énergie est choisie en première approche et conservée au long de ce travail car elle nous permet en général un bon ajustement des résultats expérimentaux.

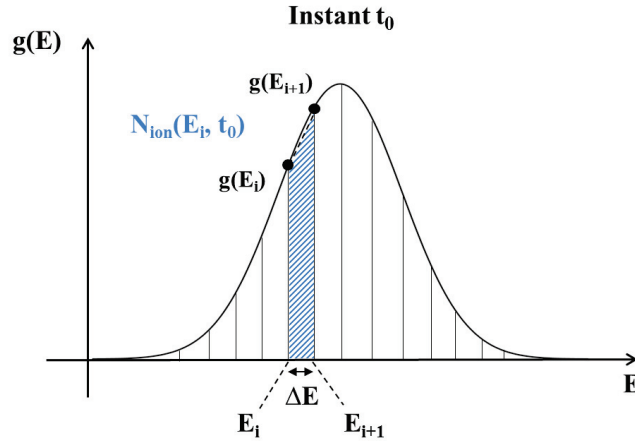


FIGURE 4.21 : Exemple d'une distribution initiale théorique en énergie d'une population d'ions

Le nombre d'ions d'énergie E_i présent dans l'anneau à l'instant t_0 , $N_{ion}(E_i, t_0)$, est défini comme l'aire de la tranche de gaussienne comprise entre les abscisses E_i et $E_{i+1} \equiv E_i + \delta E$. En calculant l'intégrale numériquement on a accès à $N_{ion}(E_i, t_0)$. Le nombre d'ions total à l'instant t_0 , $N_{ion}(t_0)$, est la somme des ions présents dans chaque tranche d'énergie E_i :

$$N_{ion}(t_0) = \sum_i N_{ion}(E_i, t_0) \quad (4.6)$$

4.3.2.2 Équation bilan

La variation au cours du temps du nombre d'ions présents dans l'anneau à l'énergie E , soit $dN_{ion}(E)/dt$, est due aux processus de dissociation ($k_{Diss}(E)$), de refroidissement radiatif IR ($k_{IR}(E)$) et de refroidissement radiatif électronique ($k_{Elec}(E)$). Comme nous l'avons vu au chapitre 2, le refroidissement radiatif d'un ion d'énergie E entraîne un dépeuplement à l'énergie E et un peuplement à l'énergie $E - h\nu$ avec $h\nu$ l'énergie de la transition radiative. L'équation différentielle régissant l'évolution du nombre d'ions d'énergie E présents dans l'anneau au cours du temps s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \frac{dN_{ion}(E)}{dt} = & - \left(k_{Diss}^H(E) + k_{Diss}^{C_2H_2}(E) + k_{Elec}(E) + k_{IR}(E) \right) N_{ion}(E) \\ & + k_{Elec}(E + h\nu_{El})N_{ion}(E + h\nu_{El}) + k_{IR}(E + h\nu_{IR})N_{ion}(E + h\nu_{IR}) \end{aligned} \quad (4.7)$$

avec $h\nu_{El}$ l'énergie du photon émis lors de la transition électronique de fluorescence, $h\nu_{IR}$ celle émise lors de la transition radiative IR, $k_{IR}(E)$ le taux de dépeuplement par émission IR, $k_{Diss}^H(E)$ et $k_{Diss}^{C_2H_2}(E)$ respectivement le taux de dissociation et la probabilité de transition par émission électronique (voir chapitre 2).

Or $k_{Diss}^H(E)$ est très proche de $k_{Diss}^{C_2H_2}(E)$ donc nous ferons l'hypothèse suivante :

$$k_{Diss}^H(E) \simeq k_{Diss}^{C_2H_2}(E) \equiv k_{Diss}(E) \quad (4.8)$$

De plus, $h\nu_{IR} \simeq 0.14$ eV (tableau 2.2 page 36), est une énergie faible par rapport à la largeur de la distribution. Nous faisons donc l'hypothèse que $k_{IR}(E + h\nu_{IR})N_{ion}(E + h\nu_{IR}) \simeq k_{IR}(E)N_{ion}(E)$. Il s'agit ici d'une première analyse où nous ne tenons pas compte du refroidissement IR. L'équation (4.7) devient :

$$\frac{dN_{ion}(E)}{dt} = -(2k_{Diss}(E) + k_{Elec}(E))N_{ion}(E) + k_{Elec}(E + h\nu_{El})N_{ion}(E + h\nu_{El}) \quad (4.9)$$

Le nombre de neutres émis à l'instant t_0 , $N(t_0)$, est égal à zéro car on considère l'instant initial comme le moment où l'excitation laser a lieu : $N(t_0) = 0$. Parmi les deux voies de dissociation équiprobables, nous faisons l'hypothèse que nous ne détectons que les C_2H_2 (voir partie 3.3.1.3 page 74), soit la moitié des neutres émis. Le nombre de neutres détectés à l'instant t_1 , $N(t_1)$, se déduit alors du calcul du nombre d'ions :

$$N(t_1) = \frac{1}{2} (N_{ion}(t_0) - N_{ion}(t_1)) \quad (4.10)$$

Le calcul du nombre de neutres émis peut se faire de deux manières différentes. La première est donnée par l'équation (4.10), et la deuxième est directe à partir de l'équation bilan (4.7) en considérant toujours que la moitié des ions dissociés sont détectés : $N(t_1) = \sum_i k_{Diss}(E_i)g(E_i)\delta t$. Un test dans le code permet de vérifier que les deux méthodes donnent bien le même résultat à 1 neutre près (critère imposé pour corriger des erreurs d'arrondis).

4.3.2.3 Évolution de la distribution en énergie au cours du temps

Le calcul du nombre d'ions à un instant t_{j+1} se déduit de celui à l'instant t_j grâce à la connaissance de l'évolution de $N_{ion}(E_i, t_j)$ en fonction du temps (4.7) :

$$N_{ion}(E_i, t_{j+1}) = N_{ion}(E_i, t_j) - (2k_{Diss}(E_i) + k_{Elec}(E_i))N_{ion}(E_i, t_j)\Delta t + k_{Elec}(E_i + h\nu_{El})N_{ion}(E_i + h\nu_{El})\Delta t \quad (4.11)$$

avec $N_{ion}(t_{j+1}) = \sum_i N_{ion}(E_i, t_{j+1})$.

Le nombre de neutres détectés à l'instant t_{j+1} , $N(t_{j+1})$, se déduit simplement par :

$$N(t_{j+1}) = N_{ion}(t_j) - N_{ion}(t_{j+1}) \quad (4.12)$$

On obtient ainsi la courbe de déclin de neutres détectés par une population d'ions initialement gaussienne. La figure 4.22 permet d'illustrer le lien entre la courbe de déclin et l'évolution de la distribution en énergie interne des ions, ne tenant compte ici que de leur dissociation. La partie hachurée en rouge correspondant aux ions qui se sont dissociés entre les temps t_0 et $t_{5.6 \mu s}$, est représentée sur la courbe de déclin par le premier point rouge.

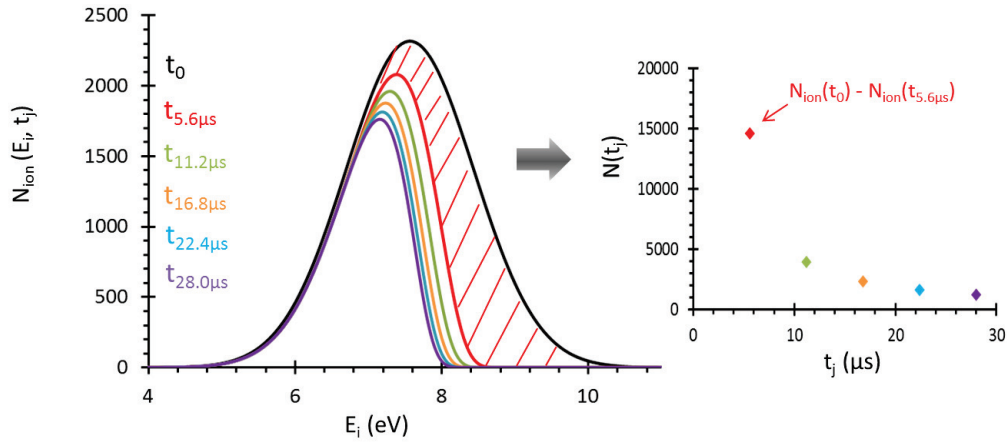


FIGURE 4.22 : A gauche : exemple de l'évolution de la distribution en énergie des ions présents dans une tranche. A droite : la courbe d'évolution du nombre de neutres émis suite à l'évolution temporelle de la distribution en énergie des ions.

4.3.2.4 Comparaison avec l'expérience

Nous venons de déterminer l'évolution du nombre de neutres émis en fonction du temps. Cependant le détecteur étant placé après le déflecteur D_4 dans la ligne droite D_3 - D_4 , environ 1/6 des ions émis sont détectés, soit seulement ceux émis entre D_3 et D_4 . De plus, nous faisons l'hypothèse que l'excitation des ions par les photons laser est instantanée et uniforme pour tout le paquet d'ions situé entre D_1 et D_2 . Afin de simplifier cette situation temporelle complexe entre une excitation des ions simultanée mais spatialement différente pour chaque ion du paquet, et une détection des neutres limitée, nous allons décomposer spatialement le paquet d'ions en une série de tranches identiques.

Le paquet d'ions est décomposé en 100 tranches identiques de même largeur spatiale δL : pour une largeur typique L du paquet d'ions remplissant la partie de l'anneau entre D_1 et D_2 , soit $L = \Delta D = 7.2 \cdot 10^{-2}$ m, $\delta L = \Delta D/100 < 1$ mm, ce qui est raisonnable pour la discrétisation. Les ions présents dans chaque tranche sont caractérisés par la même distribution en énergie $g(E)$. Si nous considérons la tranche numéro 0 la plus proche de D_1 , nous détectons les neutres émis par les ions de cette tranche seulement entre les temps $T/2$ et $T/2 + \Delta D/v$ après l'excitation laser. Dans le cas du naphthalène, $T = 5.6$ μs la période de rotation des ions dans l'anneau et $v = 1.34 \cdot 10^{-5}$ m/s leur vitesse. Si nous considérons par exemple le premier tour, le nombre de neutres détectés pour une tranche d'ions après un tour dans l'anneau résulte de la somme du nombre émis entre $T/2$ et $T/2 + \Delta D/v$ (figure 4.23).

Remarque : en première approximation, les neutres émis entre $T/2$ et $T/2 + \Delta D/v$ arrivent en même temps sur le détecteur.

Pour étudier le paquet d'ions entier, il faut tenir compte des neutres émis et détectés par chacune des tranches du paquet. Ceux-ci se déduisent de l'évolution temporelle du nombre de neutres émis par la première tranche, avec un décalage en temps proportionnel à la distance séparant la tranche m de la première tranche (figure 4.24).

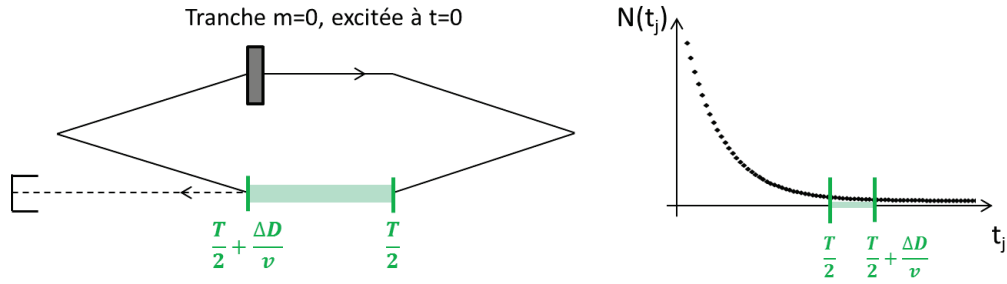


FIGURE 4.23 : Schéma de principe mettant en évidence la zone de détection des neutres pour une tranche d'ions particulière.

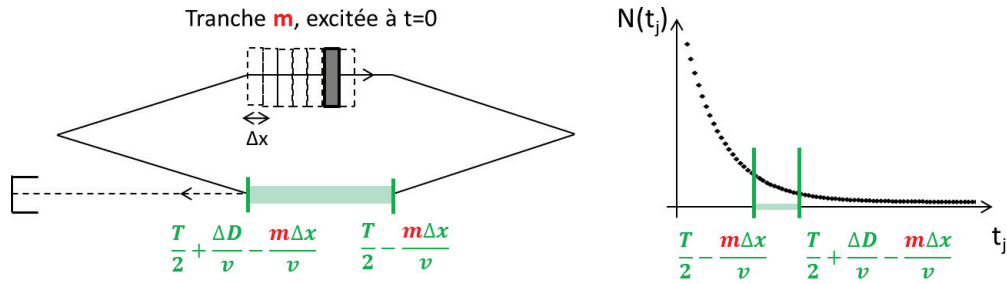


FIGURE 4.24 : Schéma de principe mettant en évidence la zone de détection des neutres pour une tranche m quelconque du paquet d'ions considéré.

Ainsi pour un tour du paquet d'ions donné, le nombre de neutres calculé à comparer avec celui obtenu expérimentalement, correspond à la somme des neutres émis par chaque tranche et détectés entre D_3 et D_4 . On obtient alors une courbe calculée de même période que celle obtenue expérimentalement ; une illustration est présentée dans la figure 4.25. Il reste maintenant à chercher les paramètres A , E_0 et σ caractérisant la distribution initiale en énergie interne des ions présents dans chaque tranche, afin d'ajuster les points expérimentaux.

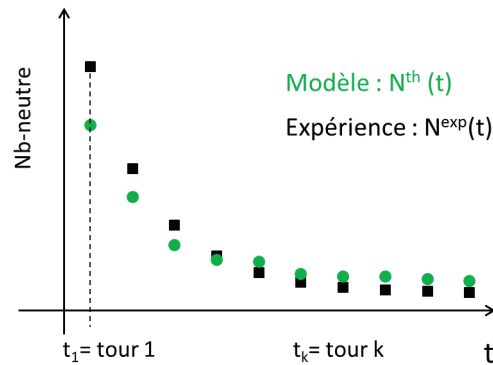


FIGURE 4.25 : Exemple d'évolution du nombre de neutres détectés obtenu expérimentalement et calculé, avant ajustement.

4.3.3 Recherche du meilleur ajustement : algorithme de Levenberg-Marquardt

La recherche du meilleur ajustement entre la courbe expérimentale et la courbe calculée se fait de manière efficace avec l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Cet algorithme est une méthode robuste et réputée pour les problèmes de minimisation de fonctions à plusieurs paramètres \vec{p} . Dans notre cas, la fonction à minimiser est la différence entre le nombre de neutres détectés expérimentalement N_k^{exp} et celui généré par le modèle N_k^{th} , sommée pour tous les temps expérimentaux d'indice k . Elle dépend de trois paramètres à déterminer : $\vec{p}(A, E_0, \sigma)$ avec A , l'aire de la distribution initiale en énergie des ions stockés de forme gaussienne, E_0 son centre et σ son écart type. La méthode d'optimisation est itérative, basée sur la diminution progressive du $\chi^2 = \sum_{k=1}^n \left(\frac{N_k^{exp} - N_k^{th}}{\sqrt{N_k^{exp}}} \right)^2$, jusqu'à obtenir un minimum local. On donne les valeurs initiales des paramètres $\vec{p}^0(A, E_0, \sigma)$, puis l'algorithme de Levenberg-Marquardt parcourt successivement d'autres ensembles de valeurs $\vec{p}^n(A, E_0, \sigma)$ jusqu'à ce que χ^2 cesse de diminuer. Le critère de convergence est défini comme :

$$\frac{\chi^2(\vec{p}^n) - \chi^2(\vec{p}^{n+1})}{\chi^2(\vec{p}^n)} \leq \sqrt{\varepsilon_{machine}} \quad (4.13)$$

avec $\varepsilon_{machine}$ la précision de la machine utilisée ($\varepsilon_{machine} = 10^{-45}$ pour une machine 32 bits).

La surface $\chi^2(\vec{p}^n)$ peut présenter des vallées, ce qui induit deux difficultés principales pour les méthodes itératives. D'une part on peut converger vers un minimum local qui n'a pas toujours de signification physique. D'autre part suivant la forme et courbure de la vallée, la progression peut être très lente. Ces deux problèmes sont d'autant plus importants que le nombre de paramètre \vec{p} à déterminer est grand.

L'algorithme de Levenberg-Marquardt tient sa puissance de la combinaison de deux méthodes itératives : la méthode du gradient et la méthode de Gauss-Newton [106]. La méthode du gradient consiste à faire un déplacement $\delta\vec{p} = \vec{p}^{n+1} - \vec{p}^n$ selon le gradient de χ^2 qui définit la plus grande pente. Cette méthode est plus sûre quand on est loin de l'optimum mais présente l'inconvénient de converger souvent lentement. La méthode de Gauss-Newton complète la méthode du gradient en considérant la courbure locale de la surface et en allant plus directement vers le minimum. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de convergence. Cependant, la qualité de la convergence dépend fortement des paramètres initiaux déterminant le point de départ sur la surface du χ^2 , donc cette méthode est bien adaptée lorsqu'on est proche d'un minimum. La combinaison des deux méthodes implémentées dans l'algorithme de Levenberg-Marquardt, est donc adaptée pour notre problème physique, et la convergence sera testée avec plusieurs jeux de paramètres initiaux pour augmenter la probabilité de se trouver dans un minimum global.

Le résultat de la convergence du code nous donne les paramètres A , E_0 et σ les plus probables pour caractériser la distribution en énergie des ions présents dans une tranche du paquet d'ions et se dissociant suite à l'excitation laser reçue. Avec le paramètre A nous pouvons remonter à une estimation du nombre d'ions dans le paquet qui se dissocie à chaque cycle et du courant créé par le passage des ions dans l'anneau, dont nous avons aussi une

valeur expérimentale. L'exploitation et l'interprétation des paramètres de l'ajustement sera effectuée dans le chapitre 5.

4.3.4 Influence de la dissociation et du refroidissement radiatif sur une distribution en énergie de forme simple : delta de Dirac

Pour tester l'influence de la dissociation et du refroidissement radiatif sur une distribution d'ions stockés dans l'anneau, nous considérons un cas simple : une population de $N_{ion}^0 = 10^4$ cations naphthalène d'énergie interne 9.0 eV. Nous simulons l'évolution temporelle de cette distribution de trois manières différentes.

Cas 1 : seul le processus de dissociation est pris en compte, avec $k_{Diss}(9.0 \text{ eV}) = 1.41897 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$:

$$\frac{dN_{ion}(E)}{dt} = -2k_{Diss}(E)N_{ion}(E). \quad (4.14)$$

Cas 2 : Seul le processus de refroidissement radiatif par fluorescence est pris en compte :

$$\frac{dN_{ion}(E)}{dt} = -k_{Elec}(E)N_{ion}(E) + k_{Elec}(E + h\nu_{El})N_{ion}(E + h\nu_{El}) \quad (4.15)$$

Cas 3 : Les processus de dissociation et de refroidissement radiatif par fluorescence sont considérés, et on a $k_{Elec}(9.0 \text{ eV}) = 2.3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ avec une énergie de photon $h\nu_{El} = 2.1 \text{ eV}$. L'équation bilan correspondante est celle de l'équation 4.7.

La figure 4.26 compare les trois cas à trois temps différents : 1 μs , 3 μs et 50 μs . Dans le **cas 1** où seule la dissociation influe sur l'évolution des ions, nous observons une rapide diminution du nombre d'ions : il n'en reste que 585 au bout de 1 μs , plus que 2 au bout de 3 μs , et si on regarde plus loin à 50 μs , la population d'ions a totalement disparue. En effet, un ion qui se dissocie, perd une partie de son énergie et ne correspond alors plus aux conditions de stockage dans l'anneau : l'ion fils est perdu. Dans le **cas 2** où seul le refroidissement électronique influe sur l'évolution des ions, nous remarquons une légère chute du nombre d'ions à 9.0 eV et un remplissage progressif des énergies 2.1 eV plus bas, soit 6.9 eV et 4.8 eV. Le remplissage de l'énergie 4.8 eV est bien moins important que celui à 6.9 eV car le taux de refroidissement électronique diminue avec l'énergie interne : $k_{Elec}(6.9 \text{ eV}) = 350 \text{ s}^{-1}$ et $k_{Elec}(4.8 \text{ eV}) = 17 \text{ s}^{-1}$, ce qui explique que nous n'observons pas d'ions à 2.7 eV au bout de 50 μs . Le **cas 3** combine l'effet de la dissociation et du refroidissement électronique de la population : nous observons bien une chute de la population de 9.0 eV et un remplissage des énergie 2.1 eV plus bas, mais moins important que dans le **cas 2** à cause du grand nombre d'ions se dissociant très rapidement.

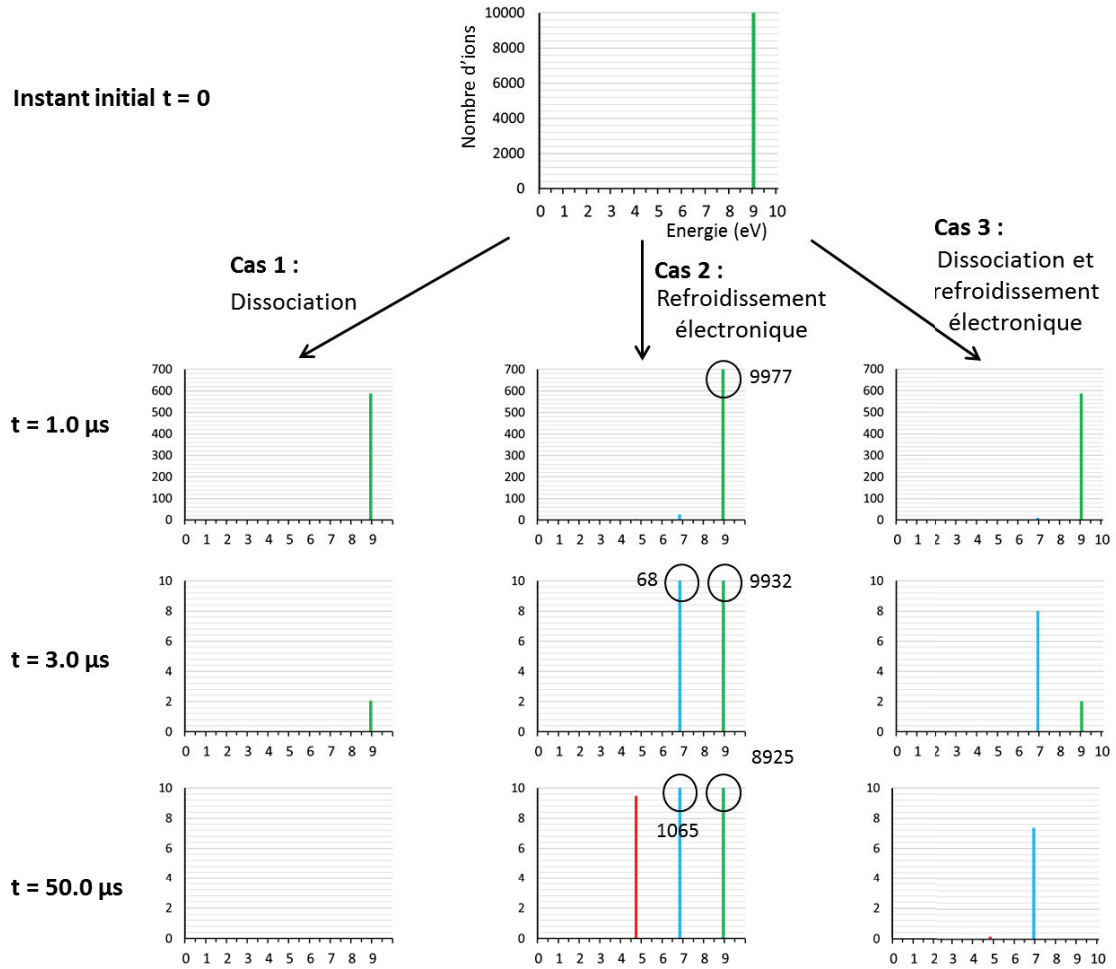


FIGURE 4.26 : Simulation de l'évolution temporelle (à $1 \mu s$, $3 \mu s$ et $50 \mu s$) d'une population de 10^4 ions à 9 eV dans 3 cas de refroidissement : la dissociation seule, le refroidissement électronique seul et l'effet des deux processus combinés.

4.3.5 Choix du pas en temps optimal

Un des paramètres essentiels du code est le pas en temps δt . C'est avec un cas simple comme dans le paragraphe précédent que nous pouvons tester la précision du code en fonction du pas en temps choisi. En considérant la même population de $N_{ion}^0 = 10^4$ ions à 9.0 eV, refroidissant seulement par dissociation, nous nous attendons théoriquement à ce qu'il reste au bout de $1 \mu s$: $N_{ion,th} = N_{ion}^0 e^{-2k_{Diss}(E)t} = 485.46$ ions. $N_{ion,th}$ représente un nombre d'ions donc il s'agit d'un entier ; cependant dans cette partie nous étudions la précision des résultats, donc nous garderons 2 chiffres après la virgule. Nous simulons alors l'évolution de la population avec différents δt et notons N_{ion} le nombre d'ions de 9.0 eV restant au bout de $1 \mu s$. Les résultats sont récapitulés dans la table 4.3.

Avec un pas δt de $1 \mu s$, la simulation prévoit la dissociation de tous les ions présents au bout de $1 \mu s$. Le pas est bien trop grand, l'erreur est de 100%, les prévisions ne sont pas en accord avec la réalité. En diminuant d'un facteur 10 à chaque simulation, les résultats s'approchent de la valeur attendue et l'erreur diminue. Elle devient inférieure au pourcent pour des pas en

TABLE 4.3 : Précision des résultats du code en fonction du pas en temps δt .

δt	N_{ion}	% erreur = $\frac{N_{ion,th} - N_{ion}}{N_{ion,th}} 100$
1 μs	0.00	100
100 ns	355.12	39.3
10 ns	461.91	4.0
1 ns	483.10	0.4

temps de l'ordre de la nanoseconde. Ainsi, pour toutes les analyses présentées dans la suite, le pas en temps choisi pour les simulations est de 2 ns pour avoir une précision d'environ 1%.

Conclusion du chapitre 4

Ce chapitre 4 constitue une première analyse des données expérimentales. D'une part l'image caractéristique de la position des neutres détectés par le PSD nous renseigne qualitativement sur la dissociation des cations stockés aux temps courts, c'est-à-dire de l'ordre de quelques microsecondes, ainsi que sur les rapports de branchement entre les voies de dissociation majoritaires. D'autre part, le spectre temporel caractérisant l'arrivée des neutres sur le PSD en fonction du temps nous donne tout d'abord des informations sur la forme de la distribution en énergie interne des ions, qui s'avère plutôt étroite de l'ordre de quelques eV. Grâce à l'étude du facteur de décroissance α , déterminé par l'ajustement des courbes de déclin avec une loi de puissance en $t^{-\alpha}$, nous obtenons des informations sur l'évolution temporelle de cette distribution en énergie qui se décale vers les basses énergies au cours du temps. Afin d'analyser ensuite les courbes de déclin de manière plus quantitative et d'en déduire les distributions en énergie les plus probables pour les cations naphthalène stockés dans le Mini-Ring, un programme d'analyse numérique a été développé. Dans le chapitre suivant nous présentons les résultats obtenus sur le refroidissement des cations naphthalène.

Résultats et interprétations sur le refroidissement du cation naphtalène

Sommaire

5.1	Dissociation du cation naphtalène	118
5.1.1	Estimation du pourcentage d'ions se dissociant spontanément dans l'anneau	118
5.1.2	Estimation du nombre de cations naphtalène dans un paquet stocké dans l'anneau.	119
5.1.3	Estimation des sections efficaces de collision et de photo-dissociation	120
5.1.4	Simulation d'un taux de dissociation	122
5.2	Résultats sur le réchauffage des ions et l'absorption multiphoton	124
5.2.1	Hypothèse sur l'absence de réchauffage des ions	124
5.2.2	Hypothèse d'absorption à un photon	127
5.3	Résultats sur l'évolution de la distribution en énergie des cations dans l'anneau	129
5.3.1	Évolution de la distribution en énergie des cations naphtalène	129
5.3.2	Résultats sur le refroidissement des cations $C_{10}H_8^+$	134

Les principaux résultats obtenus sur le refroidissement des cations naphtalène sont exposés dans ce chapitre. La première partie est consacrée à la dissociation du cation naphtalène. Nous avons notamment simulé un taux de dissociation $k_{\text{Diss}}(E)$ pour modéliser le pourcentage d'ions mesuré se dissociant spontanément dans l'anneau : l'évolution de ce taux de dissociation à basse énergie en dessous de 8 eV n'était pas attendue d'après les valeurs de $k_{\text{Diss}}(E)$ dans la littérature concernant le cation naphtalène. Toutes les analyses concernant le refroidissement se placent dans l'hypothèse d'absorption à un photon lors de l'excitation laser, et de l'absence de réchauffage des cations lorsque plusieurs excitations laser sont utilisées dans le même cycle de stockage : ces hypothèses seront discutées dans la deuxième partie du chapitre. Dans une troisième partie, le refroidissement radiatif des cations naphtalène est étudié. La distribution en énergie interne la plus probable pour ces cations sera déterminée pour des temps de stockage entre 1.5 et 4.5 ms. L'analyse de l'évolution temporelle de cette distribution en énergie interne va nous conduire à un des principaux résultats de la thèse, l'observation

d'un refroidissement rapide par fluorescence retardée. Ce refroidissement rapide sera quantifié par la mesure de la vitesse moyenne de refroidissement du front de la distribution en énergie $\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)_m$, et la mesure d'un taux de refroidissement radiatif par fluorescence $\eta_{Elec,m}(E)$.

5.1 Dissociation du cation naphthalène

5.1.1 Estimation du pourcentage d'ions se dissociant spontanément dans l'anneau

On appelle dissociation "spontanée" d'une molécule dans l'anneau, le processus de perte d'un ou de plusieurs atomes lorsque l'énergie d'excitation est suffisante (à l'exclusion de tout autre processus physique comme par exemple les collisions ou la photo-dissociation).

Le cation naphthalène a été stocké pendant 50 ms dans le Mini-Ring et le nombre de neutres émis en fonction du temps de stockage entre D_2 et C_1 est détecté par le channeltron relié à la carte NI 6602. La figure 5.1 présente le spectre obtenu pour les 20 premières millisecondes de stockage. Nous appellerons N_C le nombre de neutres émis suite aux collisions entre le cation naphthalène et le gaz résiduel, et N_{DR} ceux émis spontanément par dissociation retardée suite à l'excitation des cations naphthalène dans la source ECR.

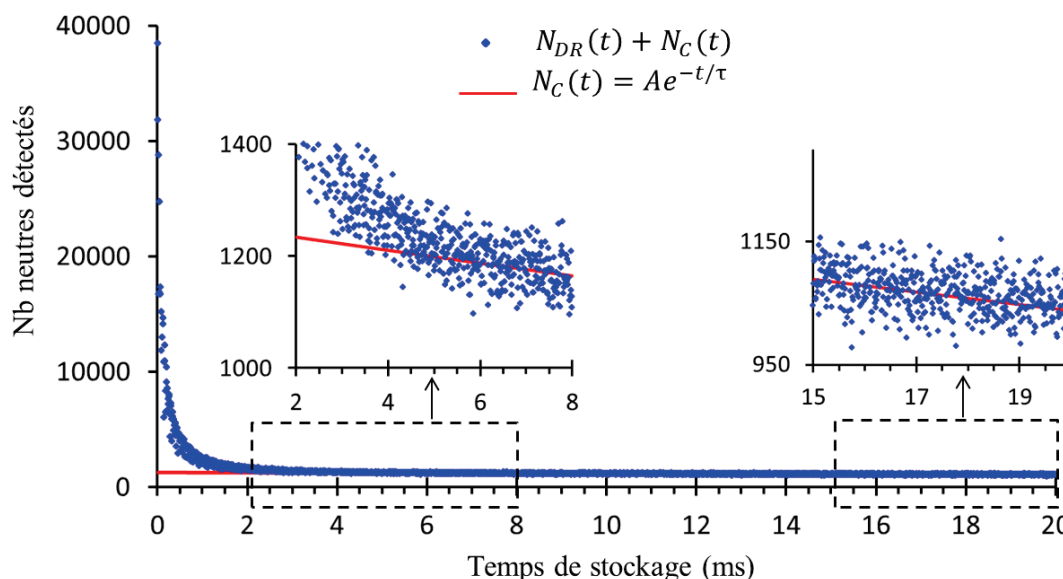


FIGURE 5.1 : Évolution du nombre de neutres détectés par le channeltron en fonction du temps (symboles bleus). Les neutres détectés sont issus des processus de dissociation spontanée des cations $C_{10}H_8^+$ ($N_{DR}(t)$) et de collisions entre $C_{10}H_8^+$ et le gaz résiduel ($N_C(t)$). La courbe rouge ajuste les $N_C(t)$ avec une loi de décroissance exponentielle $N_C(t) = Ae^{-t/\tau}$, $A = 1260$ et $\tau \approx 104$ ms, durée de vie de $C_{10}H_8^+$.

La figure 5.1 représente le nombre total de neutres détectés par le channeltron en fonction du temps, soit $N_{DR}(t) + N_C(t)$. La courbe rouge est un ajustement des points expérimentaux aux temps les plus longs, entre 20 et 50 ms de stockage avec une loi de décroissance exponentielle $N_C(t) = Ae^{-t/\tau}$ ($A = 1260$, $\tau \approx 104$ ms) : elle caractérise l'évolution du nombre de neutres dus

aux collisions sur le gaz résiduel $N_C(t)$ en fonction du temps. On observe qu'au bout d'environ 6 ms de stockage, la courbe rouge moyenne les points expérimentaux et que seul le processus de dissociation par collision est présent. L'extrapolation de l'ajustement des N_C sur plusieurs secondes montre, qu'au bout d'environ 2 s, on peut considérer que tous les cations naphthalène dans le paquet se sont dissociés. La différence entre l'aire sous la courbe formée par les points expérimentaux et celle sous la courbe rouge nous donne N_{DR} , le nombre de neutres émis suite à la dissociation spontanée des cations naphthalène. Le pourcentage d'ions s'étant dissociés spontanément entre les temps t et t' peut être estimé par le rapport $N_{DR}(t \rightarrow t')/(N_{DR} + N_C)$. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la table 5.1 en fonction de différents temps de stockage.

TABLE 5.1 : Pourcentage d'ions se dissociant spontanément dans l'anneau en fonction du temps de stockage. Pour effectuer ces calculs, l'ajustement des N_C a été extrapolé jusqu'à un temps limite égale 2 s, temps au bout duquel tous les ions dans l'anneau sont supposés être dissociés.

temps $t \rightarrow t'$ (ms)	0 \rightarrow 2000	0 \rightarrow 0.5	0.5 \rightarrow 1.5	1.5 \rightarrow 2.5	2.5 \rightarrow 3.5	3.5 \rightarrow 5.0
$\frac{N_{DR}(t \rightarrow t')}{N_{DR} + N_C}$ (%)	$\simeq 4.6$	$\simeq 3.1$	$\simeq 1.0$	$\simeq 0.2$	$\simeq 0.1$	$\simeq 0.05$

Nous observons qu'au total, environ 4.6% des ions présents dans l'anneau se dissocient spontanément, dont 3.1% lors des premières 0.5 ms, environ 1.0% lors de la milliseconde suivante, 0.2% entre 1.5 et 2.5 ms, puis ce pourcentage continue à décroître au fur et à mesure du stockage. Cette première étude sur la dissociation spontanée du naphthalène est fondamentale pour la suite de nos recherches sur le refroidissement car elle nous donne indirectement des informations sur les taux de dissociation du cation naphthalène dont nous avons besoin.

5.1.2 Estimation du nombre de cations naphthalène dans un paquet stocké dans l'anneau.

Le flux de neutres détectés par exemple lors de l'acquisition du spectre figure 5.2 déjà étudié en partie dans le chapitre 4 est de 700 coups/s. On rappelle que ce spectre résulte de l'intégration sur 5 h de cycles de stockage de 5 ms du cation $C_{10}H_8^+$ et qu'une excitation laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm ($E = 2.33$ eV) est envoyée toutes les millisecondes environ à partir de 0.5 ms de stockage (taux de répétition des pulses 997 Hz). Le flux mesuré de 700 coups/s correspond à 4 neutres détectés par cycle de stockage. Nous faisons l'hypothèse que la perte de H et de C_2H_2 sont les deux voies principales de dissociation et que nous détectons seulement les C_2H_2 avec une efficacité de détection d'environ 50% (tableau 3.1 page 75) ; cela correspond alors à 16 neutres émis en moyenne par cycle de stockage. Sachant que l'on détecte seulement 1/6 des neutres émis à cause de la position du détecteur sur une des 6 lignes droites de l'anneau, on peut alors considérer qu'une centaine d'ions se dissocient par cycle de stockage. On a mesuré grâce au spectre figure 5.1 du paragraphe précédent qu'environ 4.5% des ions du paquet se dissocient naturellement dans l'anneau durant les 5 premières millisecondes. Nous mesurons aussi sur ce spectre que durant les 5 premières

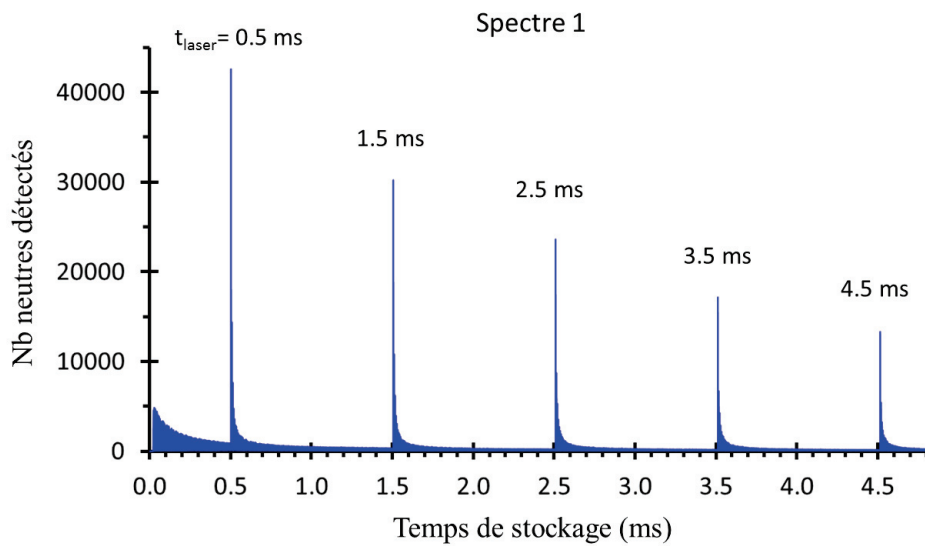


FIGURE 5.2 : Évolution du nombre de neutres détectés en fonction du temps. Dans un même cycle de stockage de 5 ms, une excitation laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) est envoyée au bout de 0.5 ms, puis 1.5 ms, 2.5 ms, 3.5 ms et 4.5 ms.

millisecondes, il y a environ 4.5% des ions du paquet qui se dissocient suite à des collisions sur le gaz résiduel ($N_C(0 \rightarrow 5 \text{ ms})/(N_{DR} + N_C) \approx 4.5\%$). Grâce au spectre figure 5.2 nous mesurons de plus qu'environ 2% des ions se dissocient suite aux excitations laser. Ainsi dans notre fenêtre d'observation de 5 ms, seulement environ 10% des ions du paquet se dissocient. Ces mesures nous permettent d'estimer qu'en moyenne, 1000 ions sont présents dans le paquet entrant dans l'anneau. Nous pouvons souligner que ce nombre d'ions est inférieur à celui du paquet d'ions au moment de sa création par le hacheur, car de la dissociation spontanée a lieu dans la ligne de faisceau avant l'entrée du paquet dans l'anneau.

Le paquet de 1000 ions a une longueur temporelle de $3 \mu\text{s}$ en entrant dans l'anneau dans l'expérience relative à la figure 5.2, ce qui fait un flux de $3 \cdot 10^8 \text{ ion/s}$. Ce flux équivaut à une charge de $5 \cdot 10^{-11} \text{ C/s}$ soit un courant d'environ 50 pA. Ce courant est cohérent avec nos expériences où nous fermons presque totalement la fente à l'entrée de l'anneau pour travailler à flux très faible et ne pas saturer les détecteurs.

5.1.3 Estimation des sections efficaces de collision et de photo-dissociation

Nous faisons l'hypothèse que tout cation naphthalène présent dans l'anneau se dissocie au bout d'un temps quelconque, soit par dissociation naturelle, soit suite à une collision sur le gaz résiduel, soit suite à une excitation laser. Nous allons dans cette partie donner des ordres de grandeur pour les sections efficaces de collision sur le gaz résiduel σ_{col} et de photo-dissociation σ_{phd} .

Section efficace de collision : σ_{col}

Nous allons estimer ici une section efficace de collision moyenne σ_{col} entre un cation à la vitesse $v_0 = 1.3 \cdot 10^5$ m/s et une molécule de gaz résiduel considérée en première approximation comme une molécule de gaz parfait immobile (température ambiante, pression $P = 10^{-9}$ mbar et densité $n_{GR} = 2 \cdot 10^7$ particules/cm³). On suppose que les collisions sont indépendantes les unes des autres et que chacune d'entre elles n'implique qu'un seul cation et qu'une seule molécule de gaz résiduel.

Le nombre d'ions N_{ion} dans le paquet entrant dans l'anneau est égale à 1000. $N_{col}(t)$ représente le nombre d'ions parmi les N_{ion} entrant dans l'anneau, qui se dissocient à l'instant t suite à une collision sur le gaz résiduel ; cette dissociation est caractérisée par une durée de vie des cations dans l'anneau $\tau \simeq 100$ ms. L'évolution temporelle de N_{col} est reliée à la section efficace σ_{col} par la relation suivante :

$$\frac{dN_{col}(t)}{dt} = \sigma_{col} n_{GR} v_0 N_{col}(t) \quad (5.1)$$

L'intégration sur le temps t donne :

$$N_{col}(t) = N_{ion} e^{-t/\tau} \quad (5.2)$$

$$\text{avec } \tau = \frac{1}{\sigma_{col} n_{GR} v_0}.$$

La section efficace de collision s'exprime donc sous la forme :

$$\sigma_{col} = \frac{1}{\tau n_{GR} v_0} \simeq 10^{-14} \text{ cm}^2 \quad (5.3)$$

Il faut préciser que les sections efficaces sont dépendantes de la vitesse des ions et comme ces derniers n'ont pas en réalité une vitesse constante durant leur stockage dans l'anneau (par exemple ralentissement à l'arrivée dans les cônes), les sections efficaces ne sont pas constantes le long de la trajectoire des ions. Ce calcul et le suivant sur σ_{ph} ne sont qu'une première approximation et permettent de donner un ordre de grandeur des sections efficaces moyennes de collisions et de photo-dissociation des cations naphthalène dans l'anneau.

Section efficace de photo-dissociation : σ_{ph}

Nous ne pouvons pas utiliser la même méthode que précédemment pour estimer la section efficace de photo-dissociation σ_{ph} , car l'interaction des ions avec les photons laser ne joue pas le même rôle que dans le cas des particules de gaz résiduels vu dans le paragraphe précédent. Le flux de photons n'est pas continu et le nombre de neutres émis par photo-dissociation suit une loi de puissance et donc ne décroît pas en suivant une loi exponentielle.

La puissance du laser à 532 nm, pulsé à la fréquence de 1 kHz avec des pulses de 10 ns est $P_L = 900$ mW dans le cas du spectre 5.2. Cette puissance correspond à un flux continu de photons de $6 \cdot 10^{23}$ eV/s, soit $3 \cdot 10^{15}$ photons/pulse. En considérant un faisceau laser avec

une section de 2 mm de diamètre, la densité de photons lors d'une excitation laser est de l'ordre de $n_\gamma = 10^{17}$ photons/cm². On rappelle que dans le cas du spectre figure 5.2, environ 2% des ions entrant dans l'anneau se dissocient suite aux excitations laser, c'est-à-dire 20 ions sur les $N_{ion} = 1000$ présents environ. Cela signifie que durant un cycle de stockage, $N_\gamma = 20$ photons absorbés ont induit une dissociation. La section efficace moyenne de photo-dissociation σ_{ph} relative au spectre 5.2 où 5 excitations laser sont envoyées, peut s'exprimer alors sous la forme :

$$\sigma_{ph} = \frac{N_\gamma}{5n_\gamma N_{ion}} \simeq 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad (5.4)$$

La section efficace moyenne de photo-dissociation σ_{ph} est 10^6 fois plus petite que la section efficace moyenne de collision. En effet, la dissociation induite par l'absorption d'un photon est plus difficile que celle par collision : le photon doit être absorbé par la molécule tandis que pour une collision l'interaction peut s'effectuer à plus longue distance.

5.1.4 Simulation d'un taux de dissociation

D'une manière générale il est plus difficile de mesurer les taux de dissociation du naphthalène à basse énergie $E < 8$ eV car on est proche de l'énergie seuil induisant la dissociation. Les taux de dissociation $k_{Diss}(E)$ du naphthalène pour la perte de C_2H_2 sont donc extrapolés entre 6 et 7 eV à partir des résultats bien connus entre 8 et 9 eV (figure 2.11 page 46). Cette extrapolation ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux sur la dissociation spontanée des cations naphthalène présentés au début de ce chapitre (table 5.1). Afin d'ajuster l'évolution du nombre de neutres émis spontanément dans l'anneau, nous avons simulé un taux de dissociation $k_{Diss,simuExpe}(E)$ pour la perte de C_2H_2 . Une expression du type Arrhenius est utilisée en gardant la correspondance avec les valeurs de West [86] dans la zone entre 8 et 9 eV :

$$k_{Diss,simuExpe}(E) = A_d e^{-d/(k_B(bE+c))} \quad (5.5)$$

avec $A_d = 5.00 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1}$, $d = 5.8 \text{ eV}$, $b = 267.7 \text{ K/eV}$ et $c = -323.2 \text{ K}$.

Le paramètre d qui représente dans la loi Arrhenius l'énergie d'activation pour la dissociation, ne reflète pas nécessairement les propriétés de la molécule [107] mais joue un rôle important pour la pente de la courbe. Ce taux de dissociation est très sensible aux basses énergies en dessous de 8 eV et présente par conséquent des divergences avec les taux de dissociation de la littérature. La figure 5.3 compare l'évolution du taux de dissociation en accord avec nos expériences $k_{Diss,simuExpe}(E)$ (ligne continue rose), avec les taux de dissociation de la littérature déjà présentés dans le chapitre 2.

Nous observons une différence importante dans le domaine des basses énergies inférieures à 7 – 8 eV : le $k_{Diss,simuExpe}(E)$ modélisant nos expériences est plus faible d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux taux de dissociation de la littérature. Cependant dans le cadre des analyses qui vont suivre, la gamme d'énergies jouant un rôle important pour l'étude de la photo-dissociation des cations naphthalène est entre 8 et 9 eV : dans cette gamme d'énergies, le taux de dissociation que nous avons simulé reste proche des données de la littérature.

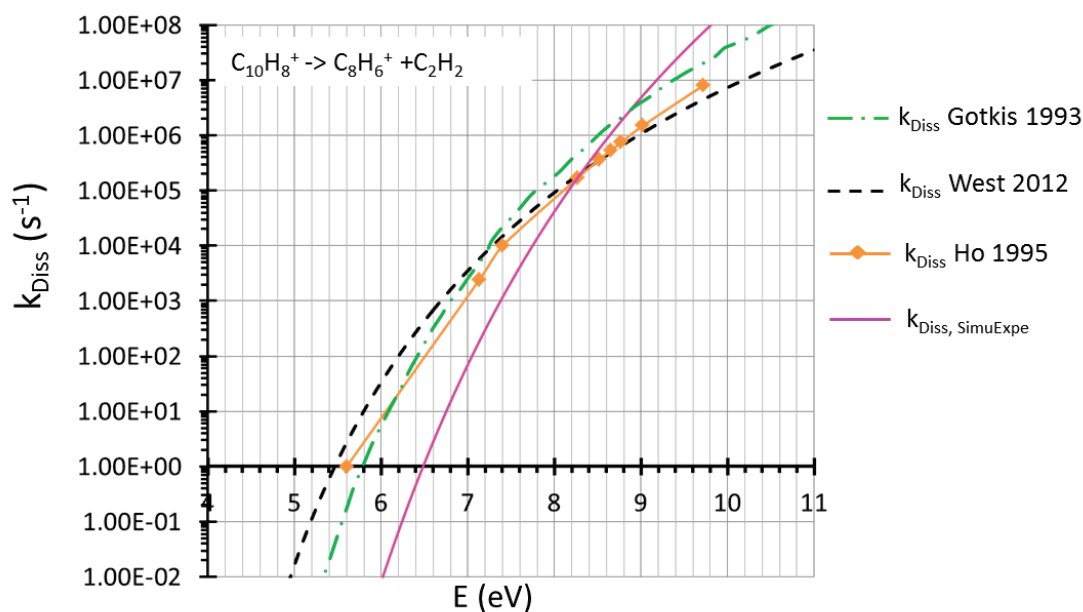


FIGURE 5.3 : Évolution des taux de dissociation $k_{\text{Diss}}(E)$ du cation naphthalène pour la perte de C_2H_2 .

L'expression $T = bE + c$ caractérise la température d'émission T_e définie dans le chapitre 2 (équation (2.22)). Elle détermine la relation entre l'énergie du système et sa température. Cette relation est difficile à déterminer pour les PAH et la figure 5.4 montre la relation $T_e = f(E)$ de Tielens [108] comparée à celle que nous avons obtenue par l'estimation du taux de dissociation, $bE + c$.

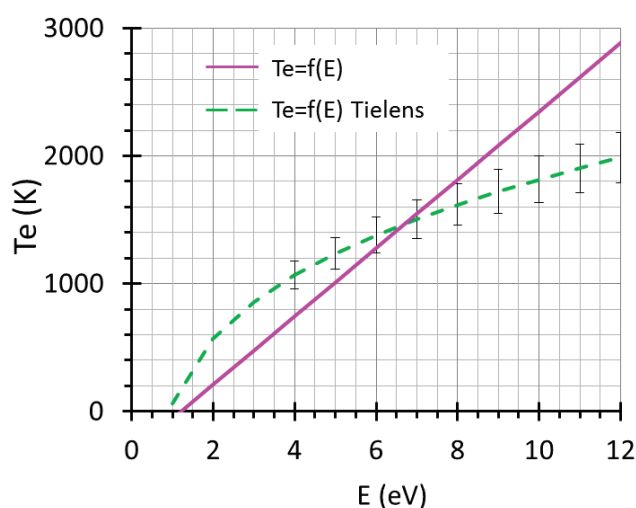


FIGURE 5.4 : Relation entre la température d'émission T_e et l'énergie E déterminée par Tielens [108] (pointillés verts) et $T_e = f(E)$ issu de la simulation de $k_{\text{Diss},\text{simuExpe}}(E)$ en accord avec nos expériences (ligne continue rose).

La relation température-énergie obtenue par Tielens [108] et issue d'un modèle statistique avec la correction du bain fini, s'exprime sous la forme :

$$T_m \simeq 2000 \left(\frac{E}{N_c} \right)^{0.4} \left(1 - 0.2 \frac{E_D}{E} \right) \quad (5.6)$$

avec $E_D = 4.6$ eV [84] et $N_c = 10$ traduisant le nombre d'atomes de carbone composant le naphthalène. Cette expression tracée en pointillés verts sur la figure 5.4 est valable sur 0-1000 K, et une erreur de 10% est à considérer si $T > 1000$ K. Dans la gamme d'énergie utile pour nos analyses, entre 7 et 9 eV, l'expression $T_e = bE + c$ est en accord raisonnable avec la relation de Tielens. Un écart dans la relation $T_e = f(E)$ induirait un changement du préfacteur A_d et de l'énergie d'activation d afin de reproduire le même $k_{\text{Diss}}(E)$.

La partie suivante présente les résultats des tests effectués pour vérifier deux principales hypothèses de travail que nous utilisons lors de l'analyse des courbes de déclin : un régime d'absorption majoritaire à un photon, et une probabilité négligeable de réchauffer des ions lorsque plusieurs excitations laser sont utilisées dans le même cycle de stockage pour exciter le paquet d'ions.

5.2 Résultats sur le réchauffage des ions et l'absorption multiphoton

5.2.1 Hypothèse sur l'absence de réchauffage des ions

Nous étudions le refroidissement des ions grâce au processus de photo-dissociation. Plusieurs excitations laser sont envoyées dans un cycle de stockage en faisant l'hypothèse fondamentale que le réchauffage des ions est négligeable, c'est-à-dire que la probabilité pour qu'un ion absorbe deux photons provenant de deux tirs lasers différents est très faible.

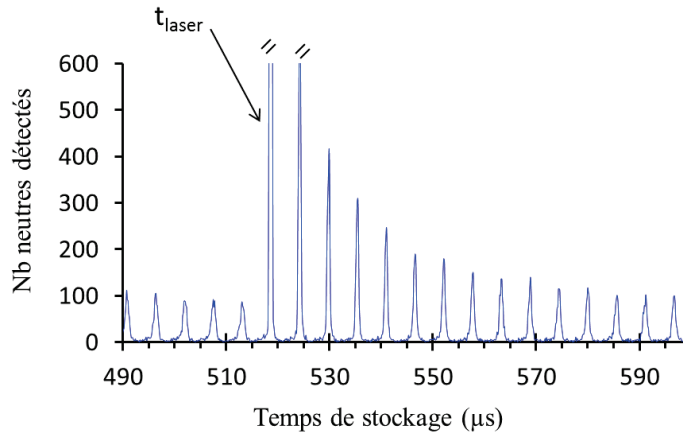


FIGURE 5.5 : Influence de l'excitation laser sur l'évolution du nombre de neutres détectés en fonction du temps de stockage des cations naphthalène. Le paquet d'ions est le plus fin possible avec une largeur temporelle de moins de 2 μ s.

Pour vérifier cette hypothèse nous allons tout d'abord nous placer dans les conditions les plus favorables au réchauffage : nous envoyons dans l'anneau un paquet d'ions le plus fin possible, de durée inférieure à 2 μs pour avoir un recouvrement faisceau d'ions/faisceau laser le plus complet possible. Les cations naphthalène sont stockés avec des cycles de 5 ms et une excitation laser est envoyée toutes les millisecondes à partir de 0.5 ms. La figure 5.5 montre l'augmentation du nombre de neutres détectés suite à la première excitation laser. L'échelle des ordonnées a été limitée dans le but de bien observer la finesse des pics de neutres avant le tir laser, comparable à celle des pics issus de la photo-dissociation.

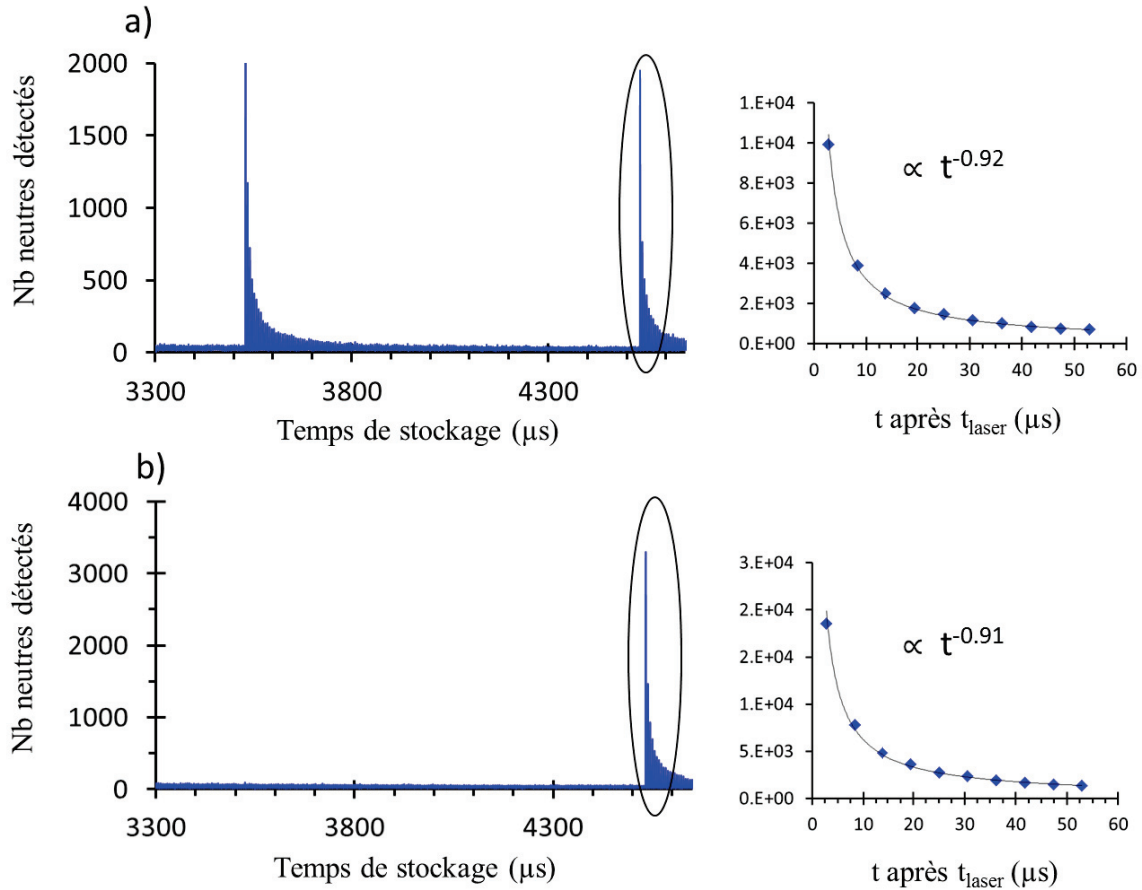


FIGURE 5.6 : Évolution du nombre de neutres détectés en fonction du temps de stockage et émis par un paquet de cations naphthalène de largeur temporelle inférieure à 2 μs . a) Le taux de répétition des pulses laser est $f=996$ Hz et le temps d'intégration 2 h. b) $f=199.2$ Hz et temps d'intégration 1h20. Pour chaque décroissance, les 10 premiers pics de neutres après l'excitation laser sont analysés et leur évolution est ajustée avec une loi de puissance de type $t^{-\alpha}$.

Le but de l'analyse est de comparer la courbe de décroissance due à la quatrième excitation laser du cycle de stockage, à $t_{\text{laser}}=4.5$ ms (taux de répétition des pulses 996 Hz), avec celle d'une autre expérience dans les mêmes conditions de stockage mais avec une seule excitation laser dans le cycle de stockage, à $t_{\text{laser}}=4.5$ ms (taux de répétition des pulses 199.2 Hz). Ces deux décroissances sont présentées respectivement sur la figure 5.6 a) et b). Les deux spectres n'ont pas été intégrés sur le même temps, ce qui induit une légère différence au niveau de la précision des mesures, mais ne change pas l'allure de la décroissance que nous allons à nouveau caractériser par le facteur de décroissance α . L'analyse de chaque décroissance est

réalisée avec la méthode explicitée dans le chapitre 4, en considérant les 10 premiers pics de neutres après l'excitation laser, corrigés de la contribution des collisions sur le gaz résiduel. Nous mesurons un facteur $\alpha = 0.92$ pour la décroissance où les conditions de réchauffage seraient optimum, et un facteur alpha très proche $\alpha = 0.91$ pour la décroissance due à une seule excitation laser dans le cycle à $t_{\text{laser}} = 4.5$ ms. $\Delta\alpha = 0.01$ est compris dans notre barre d'erreur de mesure. Le fait que les facteurs alpha soient proches implique que le réchauffage des ions semble négligeable ou alors que nous n'y sommes pas sensibles.

Ainsi, même dans le cas où toutes les conditions sont réunies pour que le réchauffage soit optimum, nous n'observons pas d'effet important. Par conséquent, dans nos conditions expérimentales classiques où le paquet d'ions est plus large, la probabilité de réchauffer les ions en excitant ces derniers plusieurs fois dans un même cycle est diminuée. Deux explications sont possibles. D'une part le laser n'excite pas la même partie du paquet à chaque excitation, ce qui est lié à la non perfection de l'accord entre la période des ions dans l'anneau et celle du laser. D'autre part, il est fortement possible que parmi tous les ions présents dans la région excitée par le laser, très peu absorbent un photon. Cette hypothèse est appuyée par l'acquisition d'un autre spectre présenté figure 5.7, réalisé dans des conditions différentes où le paquet d'ions très large remplissant tout l'anneau (largeur temporelle d'environ 6 μs) est stocké par cycle de 40 ms dans l'anneau avec une excitation laser toutes les millisecondes. Si tous les ions dans la région spatiale excitée par laser absorbaient un photon, il ne devrait plus avoir de signal de neutres au bout de quelques millisecondes. Or nous observons sur ce spectre des neutres issus de la photo-dissociation même au bout de 40 ms. Dans nos conditions de travail pour l'acquisition de ce spectre, nous estimons qu'au bout de 40 ms, environ 10% des ions présents dans l'anneau se sont dissociés suite à l'absorption d'un photon du laser.

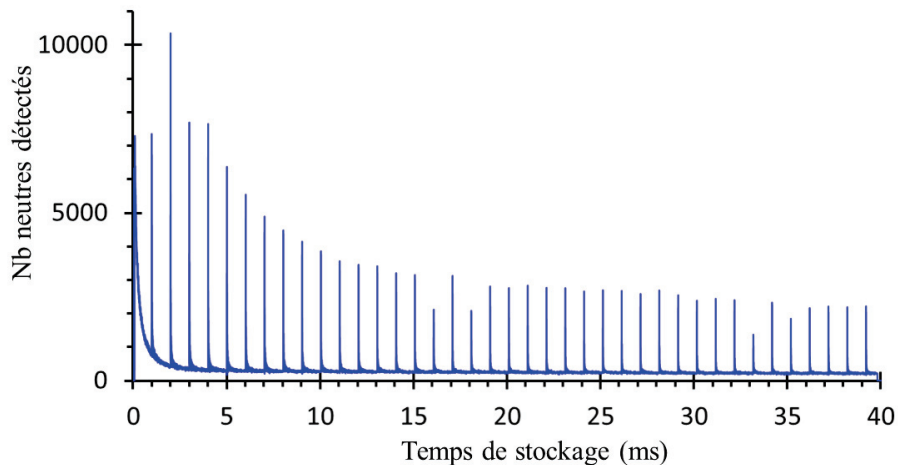


FIGURE 5.7 : Nombre de neutres détectés en fonction du temps de stockage. Une excitation laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm est envoyée toutes les millisecondes.

En conclusion, pour l'étude du spectre 1 figure 5.2, il est raisonnable de considérer que les excitations laser antérieures à celle à 4.5 ms ne perturbent pas le déclin des neutres à un temps de stockage de 4.5 ms.

5.2.2 Hypothèse d'absorption à un photon

Pour obtenir les distributions en énergie avant l'excitation laser, nous déterminons les distributions juste après l'excitation laser puis soustrayons l'énergie du photon (2.33 eV pour le naphthalène) en considérant que lors de l'excitation les ions absorbent un seul photon. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons stocké les cations naphthalène jusqu'à 6 ms et envoyé une excitation laser de longueur d'onde 532 nm toutes les millisecondes environ en utilisant différentes puissances laser comprises entre 180 et 900 mW. Il est cependant plus significatif de parler de fluence du laser que de puissance puisque nous utilisons un laser pulsé. Dans notre cas, pour un faisceau laser dont la section mesure environ 2 mm de diamètre, une puissance de 180 mW correspond à une fluence de 10^{16} eV/cm² et une puissance de 900 mW correspond à une fluence de 10^{17} eV/cm². Plus la fluence du laser est faible, plus le nombre de photons absorbés est faible et le temps d'intégration doit être augmenté afin d'obtenir une statistique suffisante pour étudier le signal de neutres issu de la photo-dissociation. De plus, plus t_{laser} est grand, plus les ions se sont refroidis dans l'anneau et plus la dissociation est difficile. La figure 5.8 présente les spectres obtenus pour $t_{\text{laser}} = 1.5$ ms (figure 5.8 a) et $t_{\text{laser}} = 5.5$ ms (figure 5.8 b) pour deux puissance extrêmes testées ($P_{\text{laser}} = 900$ mW et 180 mW pour $t_{\text{laser}} = 1.5$ ms, et $P_{\text{laser}} = 850$ mW et 240 mW pour $t_{\text{laser}} = 5.5$ ms).

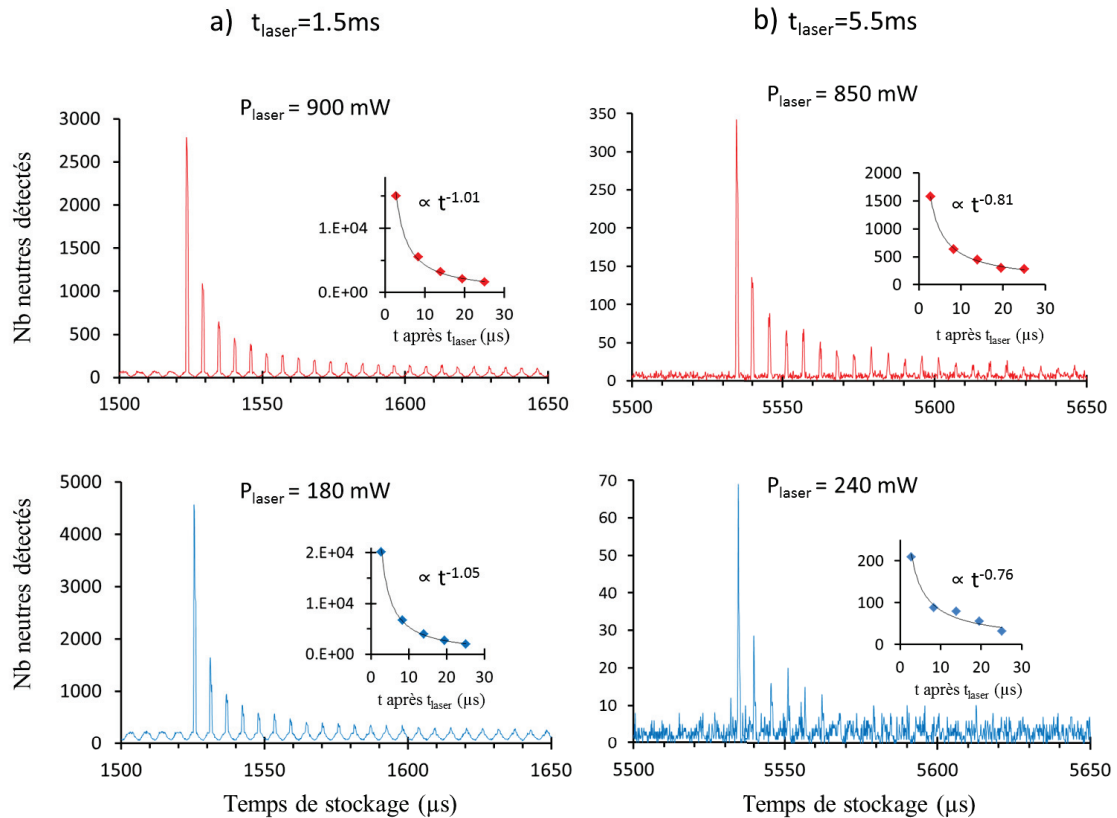


FIGURE 5.8 : Évolution du nombre de neutres émis en fonction du temps de stockage suite à une excitation laser au temps t_{laser} et de puissance P_{laser} . a) $t_{\text{laser}} = 1.5$ ms et $P_{\text{laser}} = 900$ mW et 180 mW. b) $t_{\text{laser}} = 5.5$ ms et $P_{\text{laser}} = 850$ mW et 240 mW. L'évolution du nombre de neutres émis sur les 5 premiers tours suivant l'excitation laser est ajustée avec une loi de puissance du type $t^{-\alpha}$ (insert).

Les 5 premiers pics de neutres dus à l'excitation laser sont analysés et corrigés de la contribution des collisions sur le gaz résiduel, puis leur évolution temporelle est ajustée avec une loi de puissance du type $t^{-\alpha}$. L'évolution des facteurs de décroissance α mesurés en fonction de la puissance du laser P_{laser} pour 3 temps d'excitation t_{laser} différents (1.5, 3.5 et 5.5 ms) est tracée dans la figure 5.9.

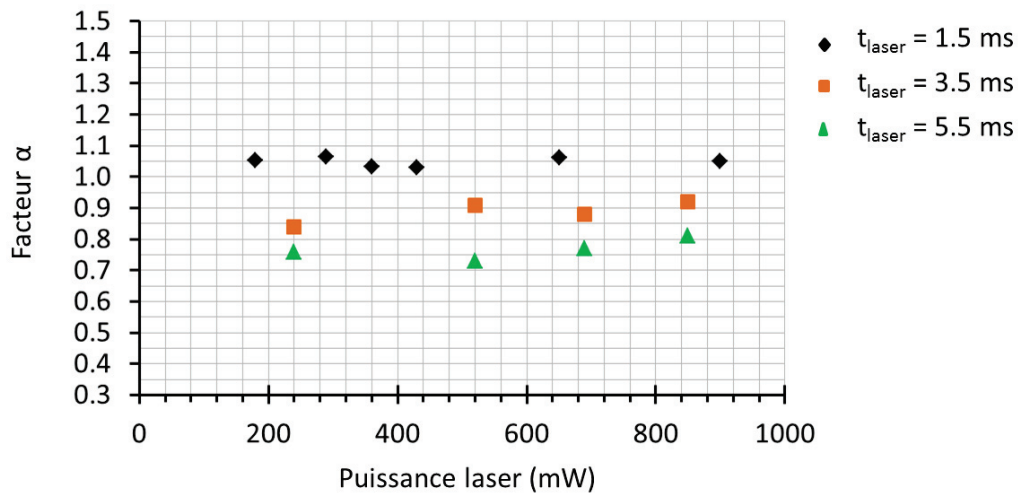


FIGURE 5.9 : Représentation graphique de l'évolution du facteur α pour les décroissances de neutres à $t_{\text{laser}} = 1.5$, 3.5 et 5.5 ms, en fonction de la puissance du laser P_{laser} .

Nous observons que quelque soit l'instant d'excitation des ions, le facteur α reste pratiquement constant en fonction de la puissance du laser. Une augmentation de la puissance du laser, caractérisée par une augmentation du nombre de photons venant exciter les ions, n'induit pas de changement significatif sur les courbes de déclin, ce qui appuie notre hypothèse d'absorption majoritaire à un photon dans nos expériences.

Nous pouvons essayer d'estimer le signal de neutres dû à l'absorption de deux photons, à partir de la distribution en énergie des cations dans l'anneau. Nous allons voir dans la partie suivante que la distribution en énergie interne des cations naphthalène à 1.5 ms de stockage est centrée sur l'énergie 5.7 eV, avec une partie de plus basse énergie à environ 4 eV. Après l'absorption de 2 photons, le centre de la distribution se situe à 10.4 eV et la partie de plus basse énergie à 8.7 eV. Ces énergies correspondent à des durées de vie respectives de l'ordre de 0.1 μs à environ 1 μs (d'après l'évolution du taux de dissociation $k_{\text{Diss}}(E)$ figure 5.3 page 123). Ces décroissances très rapides sont en dehors de notre fenêtre de détection donc ne perturbent pas nos mesures. Il est cependant possible de devenir sensible à ce processus d'absorption multiphotonique sur des temps de stockage plus longs, supérieurs à 5 ms : les molécules ayant suffisamment refroidi qui absorberaient deux photons (ou plus), seraient susceptibles d'avoir une durée de vie dans notre fenêtre d'observation. Cette étude serait délicate à réaliser expérimentalement pour les basses fluences où l'absorption est plus difficile mais peut être envisagée comme une perspective pour la compréhension de l'absorption des cations dans nos expériences.

5.3 Résultats sur l'évolution de la distribution en énergie des cations dans l'anneau

Comme nous l'avons vu dans la dernière partie du chapitre 4, l'estimation de la distribution en énergie la plus probable pour les cations à un instant donné, est déduite de l'analyse quantitative des courbes de déclin des neutres. Nous allons dans cette partie travailler à nouveau avec les quatre décroissances du spectre 1 tracé précédemment figure 5.2 page 120. L'analyse des facteurs de décroissance α réalisée dans le chapitre précédent a suggéré un décalage vers les basses énergies de la distribution en énergie des cations $C_{10}H_8^+$ au cours du temps. Étudions maintenant ces décroissances de manière plus approfondie pour en déduire la distribution en énergie correspondante. Les courbes de déclin induites par excitation laser à 1.5, 2.5, 3.5 et 4.5 ms sont analysées numériquement avec le programme numérique en C détaillé au chapitre 4. Nous rappelons que la décroissance à 0.5 ms n'est pas étudiée ici car les corrections à apporter sont complexes en raison de la dissociation spontanée encore présente jusqu'à 1.5 ms.

5.3.1 Évolution de la distribution en énergie des cations naphthalène

Les résultats de l'ajustement sont présentés figure 5.10 en échelle logarithmique. La partie a) de la figure rassemble l'ajustement des points expérimentaux N^{exp} de chaque décroissance corrigée à t_{laser} , par la simulation N^s (ligne rouge) sur 160 μs . Le critère d'ajustement est la minimisation de $\chi^2 = \sum_t \chi(t)^2$ avec $\chi(t)$ caractérisant l'écart entre le point expérimental et la simulation à l'instant t , défini par l'expression $\chi(t) = \frac{N^{exp} - N^s}{\sqrt{N^{exp}}}$. Cette expression permet de pondérer les points expérimentaux N^{exp} pour donner aussi de l'importance aux points à la fin du déclin, dont la valeur est presque deux ordres de grandeur plus faibles que celle des premiers points. Les évolutions de $\chi(t)$ en fonction du temps pour chaque tir laser sont tracées dans la partie b) de la figure 5.10. On observe que pour les quatre t_{laser} , la courbe de déclin est bien reproduite et les écarts $\chi(t)$ sont répartis de manière plutôt symétrique par rapport à l'axe $\chi(t) = 0$. Les 4 distributions en énergie de forme gaussienne obtenues par l'ajustement des 4 courbes de déclin figure 5.10 sont présentées dans la figure 5.11 ; les paramètres de l'ajustement, soient l'aire A de chaque gaussienne, son centre E_0 et son écart type σ , sont inscrits dans la table 5.2.

TABLE 5.2 : Paramètres des gaussiennes issues de l'ajustement des décroissances expérimentales.

t_{laser} (ms)	1.5	2.5	3.5	4.5
A	131750.6	131750.6	131750.6	131750.6
E_0 (eV)	8.03	7.83	7.57	7.42
σ (eV)	0.69	0.81	0.85	0.88

La première distribution à avoir été simulée est celle à $t_{laser}=1.5$ ms : aucune contrainte n'a été appliquée pour les paramètres de l'ajustement qui ont été entièrement déterminés par le

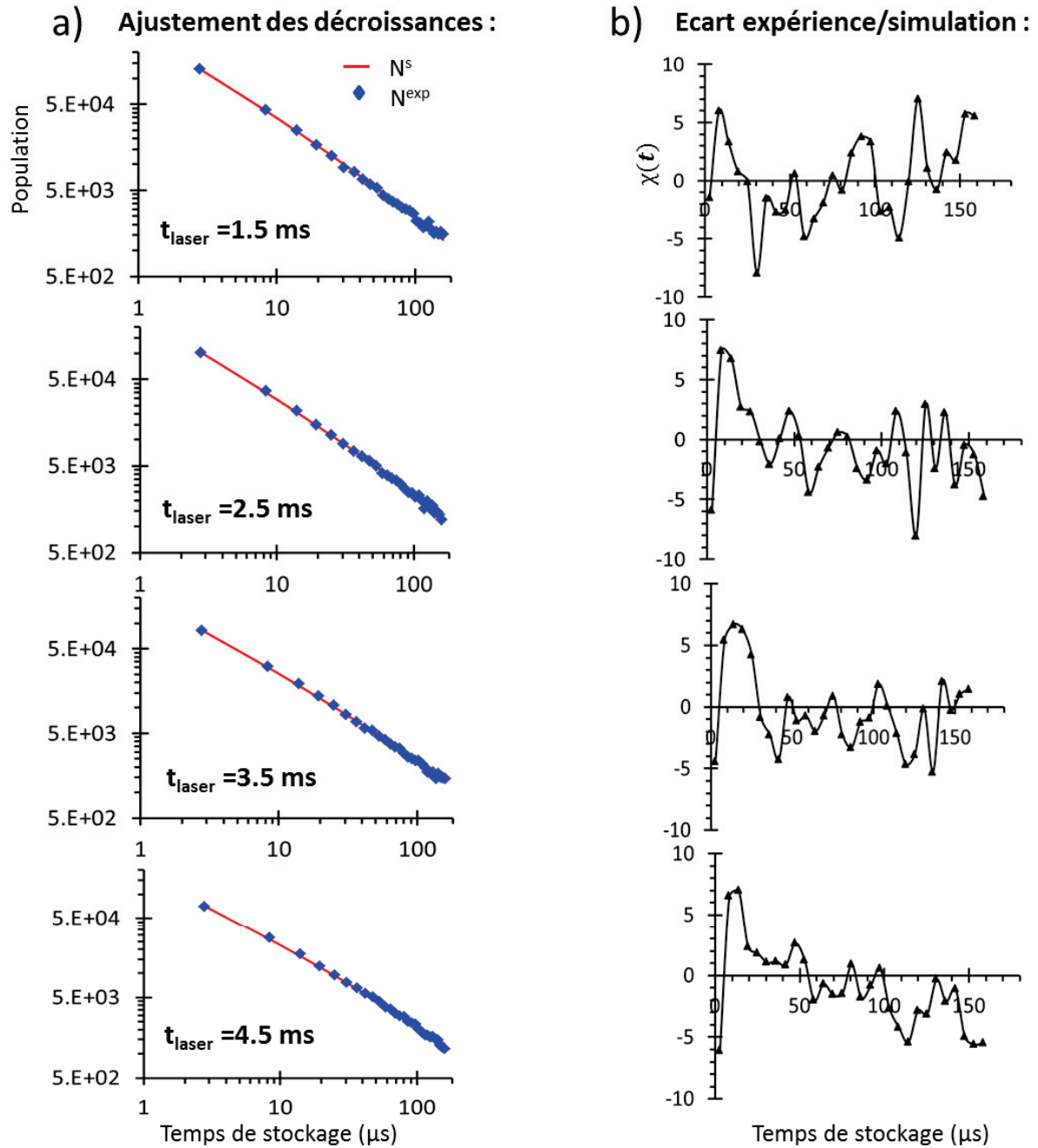


FIGURE 5.10 : a) Ajustements (courbes rouges) des 4 décroissances expérimentales corrigées (symboles bleus) sur 160 μs en échelle logarithmique, correspondant au temps $t_{\text{laser}} = 1.5, 2.5, 3.5$ et 4.5 ms. b) Écarts pondérés entre l'expérience et la simulation donnés pour chaque temps t par $\chi(t) = \frac{N^{\text{exp}} - N^{\text{s}}}{\sqrt{N^{\text{exp}}}}$.

programme. Toutefois pour les 3 autres ajustements, une contrainte est imposée au paramètre A relié au nombre de cations présents dans le paquet stocké dans l'anneau : comme nous l'avons vu au début du chapitre, à partir de 1.5 ms de stockage la dissociation spontanée des cations dans l'anneau est négligeable et le nombre d'ions à 2.5, 3.5 et 4.5 ms reste en première approximation constant et égal au nombre d'ions présents à 1.5 ms. Nous avons aussi mesuré que le nombre d'ions photo-dissociés par les 5 excitations laser est d'environ

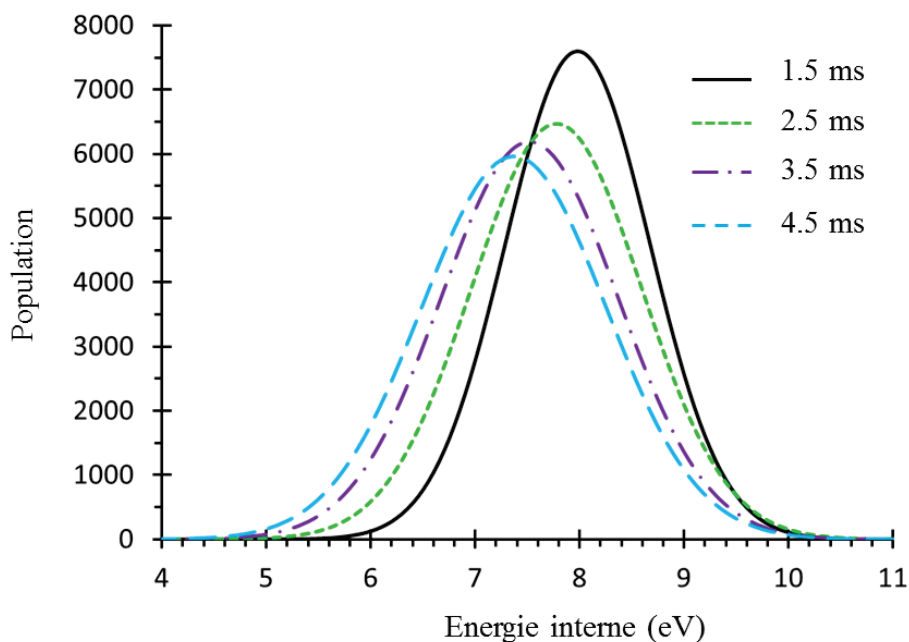


FIGURE 5.11 : Distributions en énergie interne des cations naphthalène excités par les photons laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm à un temps $t_{\text{laser}} = 1.5, 2.5, 3.5$, et 4.5 ms. Ces distributions sont imposées de forme gaussienne.

2%, pourcentage que nous négligerons en première approximation. Ainsi pour l'ajustement des 3 dernières décroissances, le paramètre A est imposé constant et égal à celui caractérisant le paquet d'ions à $t_{\text{laser}} = 1.5$ ms. On observe bien un décalage de la distribution en énergie vers les basses énergies au cours du temps, comme prévu par l'étude qualitative des facteurs de décroissance α .

L'ajustement des décroissances expérimentales avec la méthode numérique indique pour le paramètre A la valeur de 131750. Il représente l'aire de la distribution en énergie à 1.5 ms en ligne continue noire sur la figure 5.11, soit le nombre de cations présents dans un centième du paquet au bout de 1.5 ms de stockage, pour la totalité du temps d'acquisition du spectre. En effet, nous rappelons que dans la méthode numérique le paquet d'ions est découpé en cent tranches identiques, de même largeur temporelle et de même distribution en énergie (voir chapitre 4 partie 4.3.2.4). Il y a donc $1.31750 \cdot 10^7$ cations dans le paquet entier intégré sur tout le temps d'acquisition. Le spectre étudié a nécessité 5 h d'acquisition avec des cycles de 5 ms, soit $3.6 \cdot 10^6$ cycles, ce qui fait environ 4 ions dissociés par cycle de 5 ms ou 730 ions dissociés par seconde. Cette valeur de 730 ions dissociés par seconde est en très bon accord avec le nombre moyen de neutres détectés par seconde lu sur le compteur et qui indiquait 700 coups/s lors de l'acquisition du spectre. Le paramètre A issu de l'ajustement est donc cohérent avec les conditions expérimentales d'acquisition du spectre.

Notre but étant d'étudier le refroidissement des cations de naphthalène au cours du temps, nous devons analyser l'évolution des distributions en énergie des cations dans l'anneau sans l'influence du laser, seulement présent en tant que sonde. Grâce aux 4 distributions en énergie déterminées par l'analyse des courbes de déclin, nous pouvons en déduire les 4 distributions en énergie juste avant les excitations laser, soit aux temps 1.5 ms, 2.5 ms, 3.5 ms et 4.5 ms.

Nous faisons l'hypothèse qu'il s'agit des mêmes gaussiennes que celles déterminées par photo-dissociation, mais avec un centre E_0 diminué de 2.33 eV correspondant à l'énergie des photons laser absorbés lors de l'excitation. En effet, dans le cas de l'anthracène il a été montré que l'absorption, caractérisée par les facteurs Franck-Condon, varie peu avec l'énergie interne de la molécule [104]. On considère donc que l'absorption d'un photon laser consiste en un décalage de la distribution en énergie des cations excités de 2.33 eV, sans changement de forme.

L'évolution temporelle des paramètres libres de l'ajustement E_0 et σ sont tracées sur la figure 5.12. On remarque que le centre E_0 de la distribution gaussienne décroît pour un temps

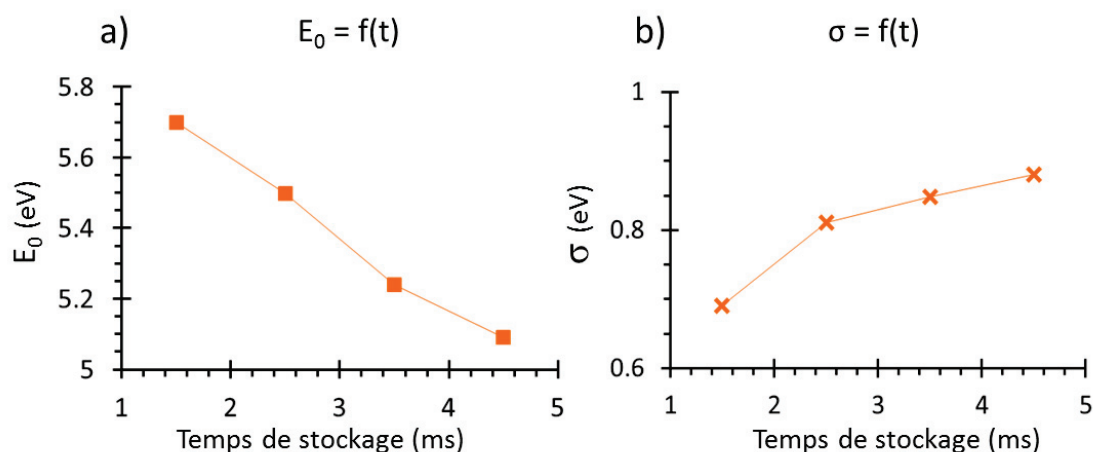


FIGURE 5.12 : Évolution des paramètres d'ajustement E_0 et σ en fonction du temps de stockage.

de stockage entre 1.5 et 4.5 ms et l'écart type σ augmente (les lignes reliant les points sur la figure 5.12 sont simplement présentes pour guider les yeux). Nous n'insisterons pas ici sur l'aspect quantitatif des évolutions des deux paramètres d'ajustement, mais simplement sur leur tendance d'évolution qui indique une distribution se décalant vers les basses énergies en s'étalant au cours du temps.

Les distributions en énergie interne des cations naphthalène dans l'anneau sont tracées dans la figure 5.13 en lignes continues : pour plus de clarté, les distributions obtenues à 1.5 et 2.5 ms de stockage sont tracées dans la figure 5.13 a), et celles à 3.5 et 4.5 ms dans la figure 5.13 b). Un bon moyen de juger la cohérence entre ces 4 distributions issues de l'ajustement indépendant des courbes de déclin expérimentales est de les comparer avec une simulation sur 3 ms de l'évolution de la première distribution obtenue à $t_{\text{laser}} = 1.5$ ms. En laissant évoluer pendant 3 ms la distribution obtenue à $t_{\text{laser}} = 1.5$ ms à l'aide du programme numérique, nous obtenons les distributions représentées en pointillés dans la figure 5.13. L'accord entre l'expérience et la simulation est assez satisfaisant au niveau de la tendance d'évolution des distributions, c'est-à-dire un décalage du centre de la distribution vers les basses énergies et un léger élargissement. Nous voyons cependant que lorsque la distribution est libre d'évoluer à partir de celle à 1.5 ms, nous n'observons pas seulement un simple décalage et élargissement de la fonction gaussienne, mais également une déformation. En effet, le refroidissement électronique induit un décalage important de la population d'ions de plus haute énergie vers 6 eV, 2 eV plus bas, ce qui induit l'apparition d'une dissymétrie

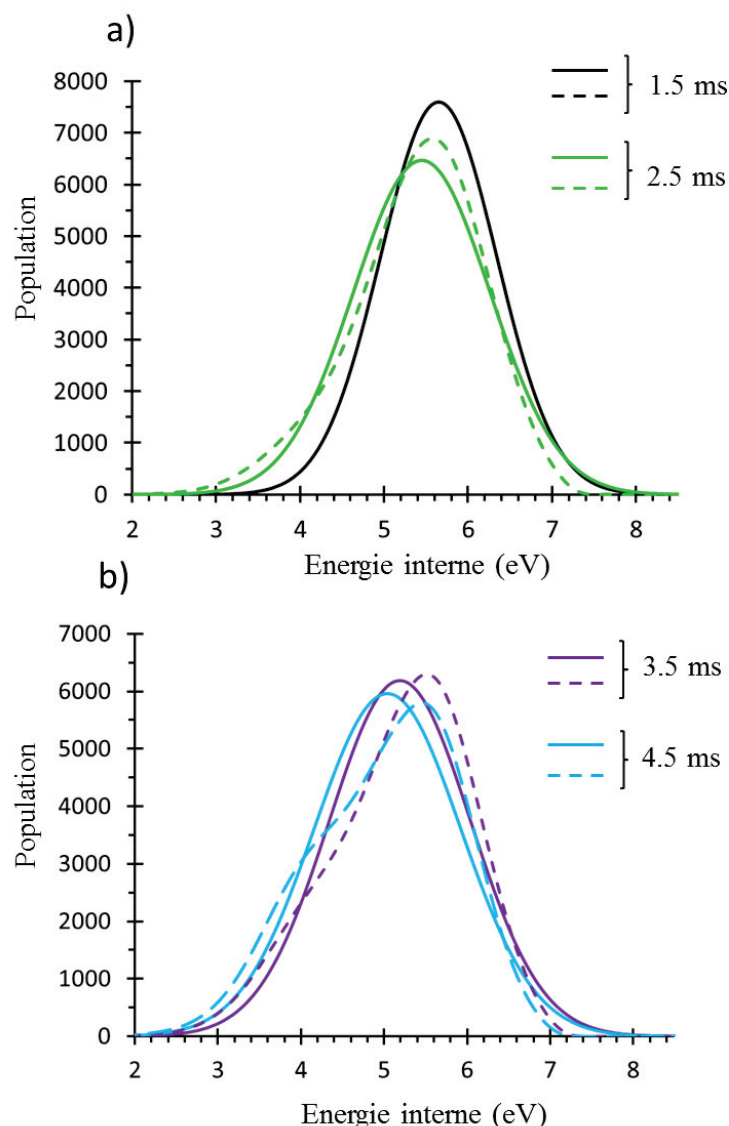


FIGURE 5.13 : Distributions en énergie interne des cations naphthalène juste avant le tir laser à $t_{\text{laser}} = 1.5$ et 2.5 ms (figure a) et $t_{\text{laser}} = 2.5$ et 3.5 ms (figure b). Les lignes continues caractérisent les distributions issues de l'ajustement des courbes de déclin, et les courbes en pointillés celles données par la simulation numérique de la distribution à 1.5 ms. Les deux courbes à 1.5 ms sont superposées : cette courbe représente l'ajustement du déclin à 1.5 ms et correspond aussi au point de départ de la simulation des courbes en pointillés.

dans la distribution en énergie. Le fait d'imposer une symétrie gaussienne à la distribution en énergie lors de chaque ajustement des courbes de déclin ne permet pas la déformation de cette distribution au cours du temps. Une "compensation" apparaît alors à plus haute énergie vers 7.2 eV où les gaussiennes en courbes continues se croisent. Ce croisement n'a aucun sens physique : il n'est pas possible de créer des ions à haute énergie au cours du temps en l'absence d'excitation extérieure. La conclusion principale de cette comparaison est qu'imposer une forme gaussienne pour les distributions permet une première approche pour l'étude du refroidissement mais contraint la distribution qui tendrait à se déformer au cours du temps.

Pour aller plus loin, il faudrait simuler une distribution en énergie interne initiale à l'instant de formation des ions dans la source (soit environ 20 μ s avant leur entrée dans l'anneau), dont l'évolution permettrait de reproduire les courbes de déclins expérimentales.

5.3.2 Résultats sur le refroidissement des cations $C_{10}H_8^+$

5.3.2.1 Mesure du décalage en énergie et du taux de dépeuplement $k_m^{pop}(E)$

A partir de l'évolution de la distribution en énergie interne $g(E)$ des cations naphtalène stockés dans l'anneau entre 1.5 et 4.5 ms, il est possible de suivre l'évolution en fonction du temps du nombre d'ions moléculaires d'énergie E fixée et de mesurer le taux de dépeuplement $k_m^{pop}(E)$ [109]. Ce taux de dépeuplement s'exprime en s^{-1} et est défini par :

$$k_m^{pop}(E) = -\frac{1}{g(E, t)} \frac{\partial g(E, t)}{\partial t} \quad (5.7)$$

Considérons par exemple les cations $C_{10}H_8^+$ à l'énergie $E = 6.3$ eV. La population des ions à cette énergie (ligne verticale figure 5.14 a) décroît au cours du temps de stockage et peut être ajustée par une loi exponentielle de la forme $e^{-k_m^{pop}(E)t}$ avec $k_m^{pop}(E)$ défini par l'expression (5.7). L'évolution de cette population est directement reliée au processus de refroidissement. La figure 5.14 b) rassemble les résultats pour des énergies entre 5.9 et 6.8 eV par pas de 0.1 eV. Ces énergies limites du front des distributions nous permettent d'obtenir des informations directes sur le refroidissement : en effet, pour des énergies internes plus basses, nous avons tout d'abord une sensibilité beaucoup moins importante sur la forme de la distribution. De plus, l'évolution des distributions à basse énergie ne reflète pas directement le refroidissement radiatif des cations puisque la population augmente au cours du temps à cause du refroidissement radiatif des ions d'énergie supérieure. A plus haute énergie, la forme gaussienne n'est pas parfaitement adaptée puisque les distributions se croisent, ce qui n'a pas de sens physique. Ainsi, avec les contraintes expérimentales et théoriques, nous ne pouvons estimer le taux de dépeuplement que pour des énergies comprises entre 5.9 et 6.8 eV. Les taux de dépeuplement $k_m^{pop}(E)$ mesurés sont répertoriés dans la table 5.3 en fonction de l'énergie interne des cations. Pour comparaison, les taux de dissociation $k_{Diss}(E)$ sont reportés, ainsi que les températures d'émission $T_e(E)$.

Les taux de dépeuplement mesurés $k_m^{pop}(E)$ augmentent de 200 à 300 s^{-1} dans une gamme d'énergie interne de 5.9 à 6.8 eV. Ces valeurs sont bien supérieures aux taux de dissociation $k_{Diss}(E)$ aux énergies correspondantes. Ceci implique que dans la gamme d'énergie considérée, la dissociation n'est pas le processus de refroidissement principal, ce qui est cohérent avec nos observations expérimentales où la dissociation spontanée devient négligeable à partir de 1.5 ms. Le taux de dépeuplement ainsi mesuré caractérise l'évolution de la distribution en énergie sous l'influence du refroidissement radiatif.

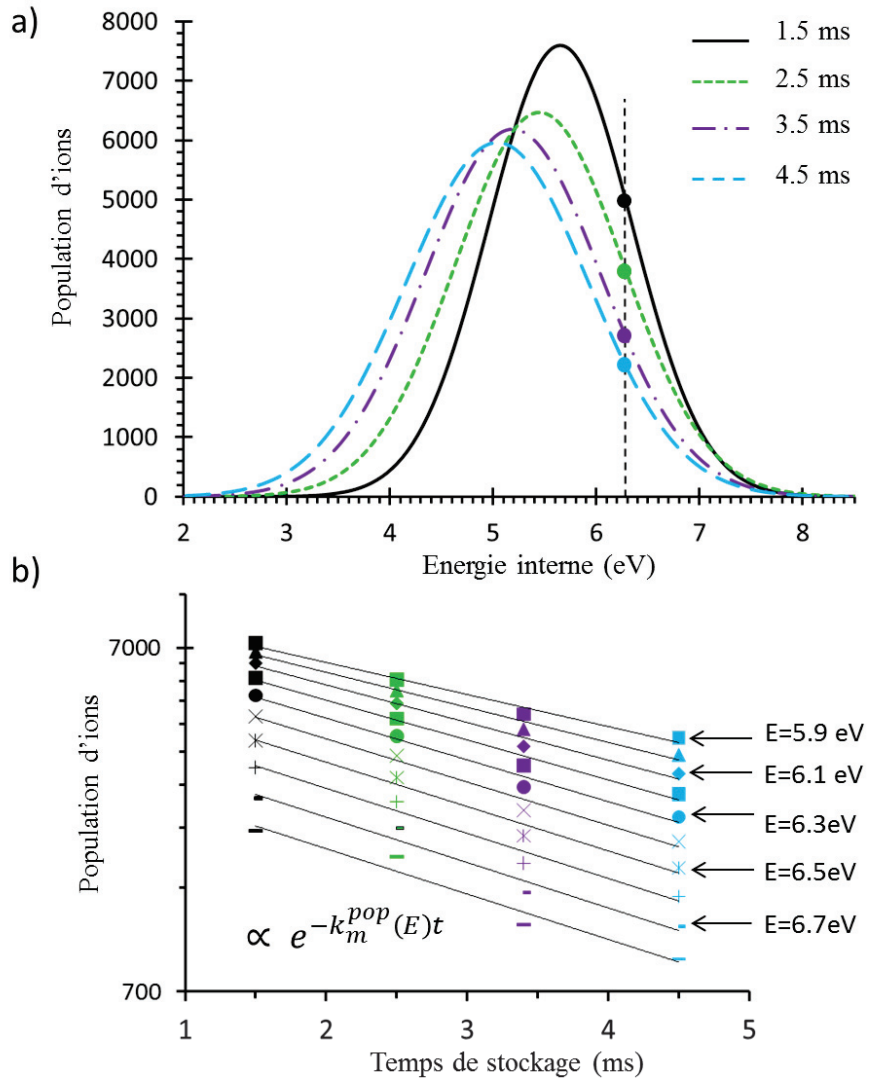


FIGURE 5.14 : a) Évolution temporelle de la distribution en énergie des cations naphthalène stockés dans l'anneau de 1.5 à 4.5 ms. La population des ions d'énergie 6.3 eV est représentée par le point d'intersection des distributions avec la ligne verticale. b) Population des ions d'énergie E comprise entre 5.9 et 6.8 eV en fonction du temps de stockage, ajustée avec une loi exponentielle de la forme $e^{-k_m^{pop}(E)t}$.

Par ailleurs, pour un nombre d'ions $N_{ion,max}/e$ caractérisant une énergie de seuil moyenne E_s à 6.5 eV (figure 5.15), nous mesurons un décalage en énergie de :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)_m = \frac{0.50 \text{ eV}}{3.0 \text{ ms}} \simeq 170 \text{ eV/s} \quad (5.8)$$

Dans la suite nous allons calculer la contribution du refroidissement IR au refroidissement radiatif mesuré.

TABLE 5.3 : Tableau récapitulatif de l'évolution de la température d'émission $T_e(E)$, du taux de dépeuplement mesuré $k_m^{\text{pop}}(E)$ et du taux de dissociation des cations naphthalène pour la perte de C_2H_2 ($k_{\text{Diss}}(E)$).

E (eV)	$T_e(E)$ (K)	$k_m^{\text{pop}}(E)$ (s ⁻¹)	$k_{\text{Diss}}(E)$ (s ⁻¹)
5.9	1256	215	$3 \cdot 10^{-3}$
6.0	1283	235	$8 \cdot 10^{-3}$
6.1	1309	252	$2 \cdot 10^{-2}$
6.2	1336	267	$7 \cdot 10^{-2}$
6.3	1363	280	0.2
6.4	1390	290	0.5
6.5	1417	297	1.2
6.6	1443	302	2.8
6.7	1470	304	6.6
6.8	1497	304	15

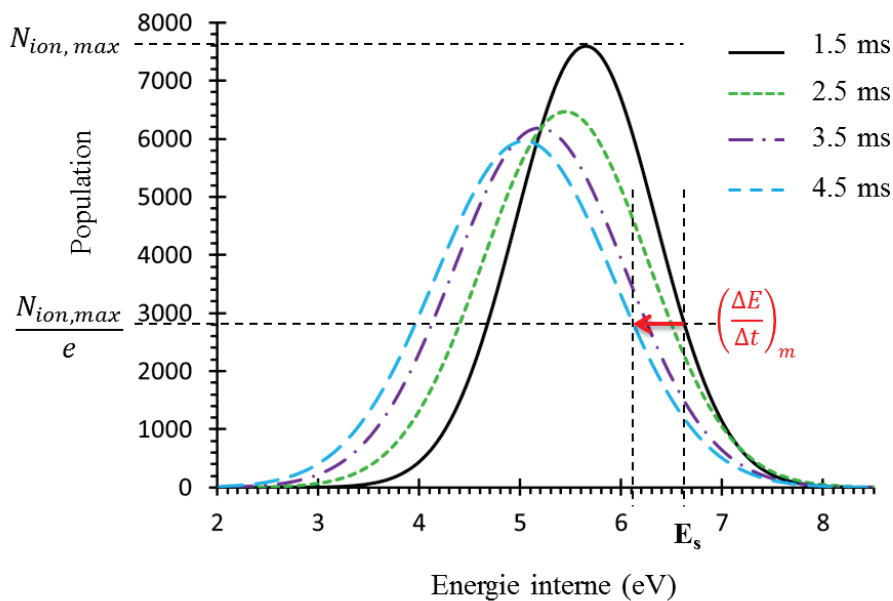


FIGURE 5.15 : Évolution temporelle de la distribution en énergie des cations naphthalène stockés dans l'anneau de 1.5 à 4.5 ms. Un décalage $\left(\frac{\Delta E}{\Delta t}\right)_m \simeq 170$ eV/s du seuil en énergie est mesuré.

5.3.2.2 Contribution du refroidissement IR

L'émission IR des molécules de PAH est un processus complexe qui peut être traité en utilisant un modèle statistique. Pour une molécule isolée, nous ne connaissons ni le mode concerné par l'émission du photon IR ni les niveaux d'énergie mis en jeu. Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre 2, suivant le modèle décrit par Boissel *et al.* [66] un taux de refroidissement radiatif IR, $\eta_{\text{IR}}(E)$ défini par l'expression suivante, caractérise le

refroidissement radiatif IR d'un ensemble d'ions de même énergie interne E :

$$\frac{dE(t)}{dt} = \eta_{IR}(E)E \quad (5.9)$$

Nous avons vu au chapitre 2 que pour des cations naphthalène d'énergies E comprises entre 2 et 10 eV, $\eta_{IR}(E) = \eta_{IR} = 1.3 \text{ s}^{-1}$. Le refroidissement IR induit un décalage temporel du seuil en énergie E_s de la distribution vers les basses énergies. Ce décalage peut être quantifié et pour une énergie interne de 6.5 eV on obtient :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta t} \right)_{IR} = \eta_{IR}(E)E = 8.5 \text{ eV/s} \quad (5.10)$$

Le calcul du décalage en énergie par émission IR, $(\Delta E/\Delta t)_{IR} = 8.5 \text{ eV/s}$ est bien moins important que celui mesuré dans la partie précédente à 6.5 eV, $(\Delta E/\Delta t)_m \simeq 170 \text{ eV/s}$. Le refroidissement radiatif IR semble donc avoir un effet mineur sur l'évolution de la distribution en énergie.

Pour quantifier cette contribution mineure à la perte de population à l'énergie E , nous introduisons un taux de dépeuplement induit par le refroidissement radiatif IR, nommé $k_{IR}^{\text{pop}}(E)$, grandeur homogène à $k_m^{\text{pop}}(E)$ et défini par l'expression :

$$k_{IR}^{\text{pop}}(E) = -\frac{1}{g(E, t)} \frac{\partial g(E, t)}{\partial t} = -\frac{1}{g(E, t)} \frac{\partial g(E, t)}{\partial E} \left(\frac{dE}{dt} \right)_{IR} \quad (5.11)$$

Le signe de $k_{IR}^{\text{pop}}(E)$ est lié à la forme de la distribution en énergie par le rapport $\partial g(E)/\partial E$. Autour de l'énergie seuil E_s et de la partie haute énergie de la distribution, $\partial g(E)/\partial E < 0$, donc $k_{IR}^{\text{pop}} > 0$: l'émission IR mène à une décroissance de population. Au contraire pour les basses énergies, $\partial g(E)/\partial E > 0$, ainsi $k_{IR}^{\text{pop}} < 0$ ce qui implique un gain de population par l'émission IR. $\partial g(E)/\partial E$ se calcule à partir de l'expression de $g(E)$ gaussienne par hypothèse, et $(dE/dt)_{IR}$ est obtenu par la relation (5.10) faisant intervenir le taux de refroidissement IR $\eta_{IR}(E)$ considéré constant. L'expression de $k_{IR}^{\text{pop}}(E)$ devient alors :

$$k_{IR}^{\text{pop}}(E) = \frac{(E - E_0)}{\sigma^2} \eta_{IR} E \quad (5.12)$$

Pour calculer $k_{IR}^{\text{pop}}(E)$ nous utilisons la valeur moyenne de E_0 et de σ sur les 4 distributions en énergie aux temps 1.5, 2.5, 3.5 et 4.5 ms, soit $E_0 = 5.4 \text{ eV}$ et $\sigma = 0.8 \text{ eV}$, ainsi que $\eta_{IR} = 1.3 \text{ s}^{-1}$ constant pour des énergies entre 2 et 10 eV. Les valeurs calculées de $k_{IR}^{\text{pop}}(E)$ sont répertoriées dans la table 5.4 pour des énergies internes E entre 5.9 et 6.8 eV. L'évolution de $k_m^{\text{pop}}(E)$ est rappelée dans la table 5.4 pour comparer avec l'évolution de $k_{IR}^{\text{pop}}(E)$. Nous observons que les valeurs $k_{IR}^{\text{pop}}(E)$ correspondent à un pourcentage entre 3 et 6% du taux de dépeuplement mesuré k_m^{pop} (3% à 5.9 eV et 6% à 6.8 eV). Ces valeurs sont en accord avec la discussion sur l'effet mineur du refroidissement IR sur l'évolution de la distribution en énergie des cations naphthalène.

TABLE 5.4 : Tableau récapitulatif de l'évolution du taux de dépeuplement mesuré $k_m^{\text{pop}}(E)$, du taux dépeuplement dû à l'émission IR $k_{\text{IR}}^{\text{pop}}(E)$, et du taux de transition électronique déduit $k_{\text{Elec},m}(E) = k_m^{\text{pop}}(E) - k_{\text{Diss}}(E) - k_{\text{IR}}^{\text{pop}}(E)$ fonction de l'énergie interne E des cations $\text{C}_{10}\text{H}_8^+$.

E (eV)	$k_m^{\text{pop}}(E)$ (s ⁻¹)	$k_{\text{IR}}^{\text{pop}}(E)$ (s ⁻¹)	$k_{\text{Elec},m}(E)$ (s ⁻¹)
5.9	215	6	209
6.0	235	7	228
6.1	252	8	244
6.2	267	10	257
6.3	280	11	269
6.4	290	13	277
6.5	297	14	282
6.6	302	16	284
6.7	304	17	280
6.8	304	19	270

5.3.2.3 Refroidissement par fluorescence

Le taux de dépeuplement $k_m^{\text{pop}}(E)$ mesuré à l'énergie E , correspond à la somme du taux dépeuplement dû à la dissociation, $k_{\text{Diss}}(E)$, à l'émission IR, $k_{\text{IR}}^{\text{pop}}(E)$ et à la fluorescence, $k_{\text{Elec},m}^{\text{pop}}(E)$. Pour obtenir le taux de dépeuplement mesuré dû à la fluorescence $k_{\text{Elec},m}^{\text{pop}}(E)$, il faut soustraire la contribution de la dissociation et de l'émission IR : $k_{\text{Elec},m}^{\text{pop}}(E) = k_m^{\text{pop}}(E) - k_{\text{Diss}}(E) - k_{\text{IR}}^{\text{pop}}(E)$.

Dans la zone en énergie où nous mesurons le dépeuplement, c'est à dire au niveau du seuil, le taux de dépeuplement par fluorescence mesuré $k_{\text{Elec},m}^{\text{pop}}(E)$ peut être assimilé au taux de transition par fluorescence mesuré $k_{\text{Elec},m}(E)$. En effet, la fluorescence d'un ion à l'énergie E est caractérisée par la dépopulation d'un ion à l'énergie E et par l'addition d'un ion à l'énergie $E - h\nu_{\text{El}}$, avec $h\nu_{\text{El}} = 2$ eV pour le naphthalène. La partie d'énergie que nous observons au niveau du seuil vers 6.5 eV ne peut cependant que subir une dépopulation puisqu'il n'y a quasiment pas d'ions à l'énergie $E = 6.5 + h\nu_{\text{El}}$ eV = 8.5 eV. Ainsi dans la zone en énergie autour de 6.5 eV, $k_{\text{Elec},m}^{\text{pop}}(E) \simeq k_{\text{Elec},m}(E)$. Les valeurs de $k_{\text{Elec},m}(E)$ obtenues pour une énergie E entre 5.9 et 6.8 eV sont répertoriées dans la dernière colonne de la table 5.4. Pour les énergies $E < 5.5$ eV la situation est plus complexe car il faut tenir compte de l'addition de la population non négligeable à $5.5 + h\nu_{\text{El}}$ qui se refroidit radiativement. Nous ne pouvons alors plus faire l'approximation $k_{\text{Elec},m}^{\text{pop}}(E) \simeq k_{\text{Elec},m}(E)$. C'est pour cette raison que dans un premier temps nous mesurons les taux de dépeuplement pour des énergies autour de 6.5 eV, proches du front de la distribution.

La figure 5.16 compare les taux de dépeuplement par fluorescence mesurés $k_{\text{Elec},m}(E)$ (losanges noirs) et les taux de transition par fluorescence théoriques $k_{\text{Elec}}(E)$ pour une transition entre le niveau fondamental et le deuxième état électronique excité d'énergie $h\nu_{\text{El}} = 2$ eV, (courbe continue bleue) 1.9 eV (courbe en tirets) et 2.1 eV (courbe en pointillés). La force d'oscillateur est fixée à $f_{\text{osc}} = 0.045$. Nos mesures sont en bon accord avec une transition

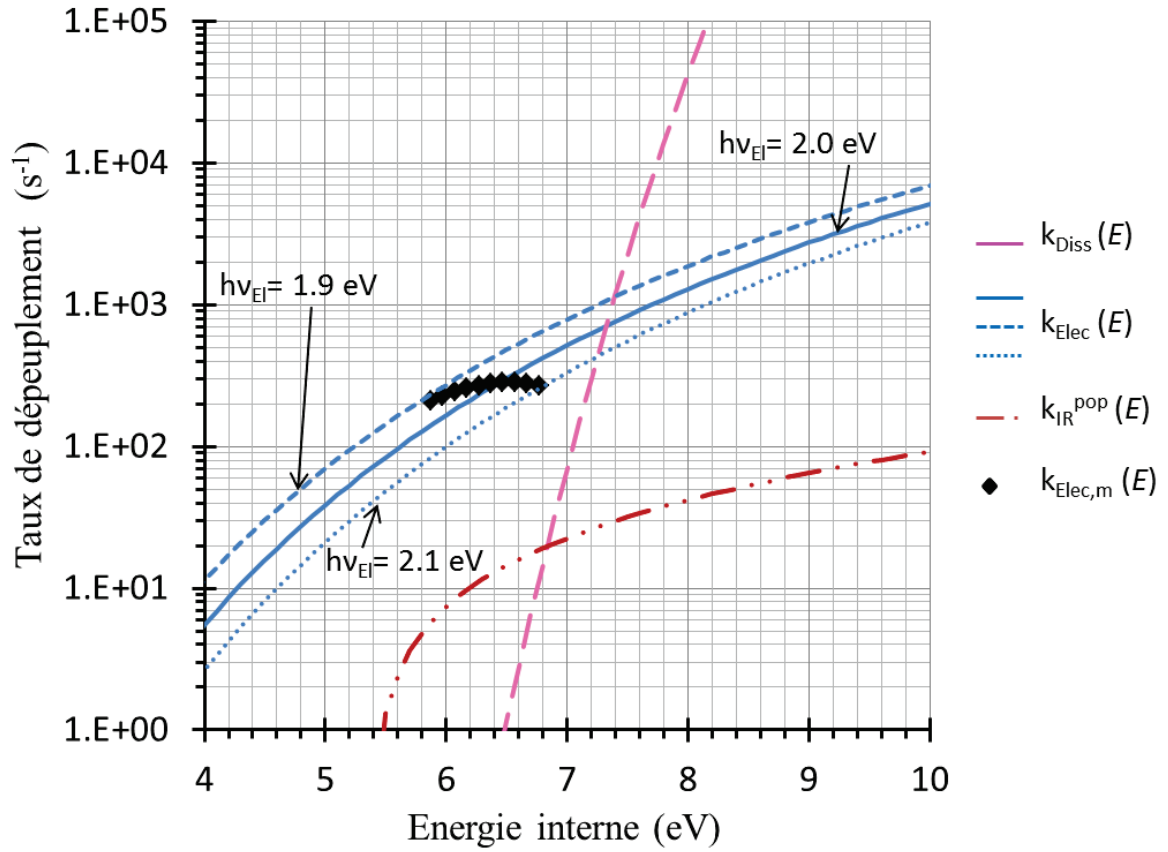


FIGURE 5.16 : Comparaison du taux de dépeuplement par fluorescence mesuré $k_{\text{Elec},m}(E)$ avec $k_{\text{Elec}}(E)$, $k_{\text{Diss}}(E)$ et $k_{\text{IR}}^{\text{pop}}(E)$.

électronique d'énergie $h\nu_{\text{EI}} = 2 \text{ eV}$ et $f_{\text{osc}} = 0.045$ et en bon accord également avec les données de la littérature présentées dans le chapitre 2 (table 2.1 page 35) : les valeurs de $h\nu_{\text{EI}}$ et f_{osc} en accord avec notre expérience se situent entre celles de Tan [71] et celles de Bally [14].

Note sur les incertitudes : Il est possible dans nos expériences d'estimer certaines barres d'erreur comme l'incertitude de mesure avec un puissance mètre commercial ou bien l'incertitude sur le taux de comptage des neutres. Cependant la présence d'erreurs systématiques difficiles à évaluer nous empêchent de préciser des barres d'incertitude réalistes sur nos résultats concernant le refroidissement des cations. Ces incertitudes concernent par exemple la détection des particules (efficacité de collection et de détection de particules neutres) et la connaissance précise des $k_{\text{Diss}}(E)$ pour l'analyse (valeurs sans incertitude dans la littérature). Toutefois il est important de préciser que nos expériences sont reproductibles : dans des conditions expérimentales différentes, les spectres expérimentaux bruts sont comparables, et avec une méthode différente pour l'ajustement des déclins, les taux de refroidissement mesurés sont très proches.

Le taux mesuré de refroidissement par fluorescence des cations naphthalène à l'énergie E , $\eta_{\text{Elec},m}(E)$ se calcule comme nous l'avons vu au chapitre 2 à partir du taux de transition par

fluorescence $k_{\text{Elec},m}(E)$ par l'expression :

$$\eta_{\text{Elec}}(E) \simeq \frac{1}{E} h\nu_{\text{El}} k_{\text{Elec}}(E) \quad (5.13)$$

Or nous avons vu dans le paragraphe précédent que dans la zone en énergie autour de 6.5 eV, $k_{\text{Elec},m}^{\text{pop}}(E) \simeq k_{\text{Elec},m}(E)$. On a donc :

$$\eta_{\text{Elec},m}(E) \simeq \frac{1}{E} h\nu_{\text{El}} k_{\text{Elec},m}^{\text{pop}}(E) \quad (5.14)$$

Les valeurs de $\eta_{\text{Elec},m}(E)$ sont reportées dans la table 5.5 avec le taux de refroidissement par fluorescence théorique $\eta_{\text{Elec}}(E)$ calculé à partir de $k_{\text{Elec}}(E)$ pour la transition d'énergie $h\nu_{\text{El}} = 2$ eV. La figure 5.17 permet de comparer $\eta_{\text{Elec},m}(E)$ (symboles noirs), avec $\eta_{\text{Elec}}(E)$ (ligne bleue) et $\eta_{\text{IR}}(E)$ (pointillés rouges).

TABLE 5.5 : Tableau comparatif du taux de refroidissement par fluorescence mesuré $\eta_{\text{Elec},m}(E)$ et théorique $\eta_{\text{Elec}}(E)$.

E (eV)	$\eta_{\text{Elec},m}(E)$ (s ⁻¹)	$\eta_{\text{Elec}}(E)$ (s ⁻¹)
5.9	71	49
6.0	76	55
6.1	80	62
6.2	83	69
6.3	86	76
6.4	87	84
6.5	87	93
6.6	86	103
6.7	84	113
6.8	80	124

Le taux de refroidissement par fluorescence mesuré entre 5.9 et 6.8 eV est très proche du taux de refroidissement par fluorescence théorique avec une force d'oscillateur de 0.045 et une énergie de photon de 2 eV. Le refroidissement rapide mesuré ne peut pas être caractéristique de l'émission IR, et nous l'attribuons par comparaison avec la théorie à de la fluorescence du deuxième état électronique des cations naphthalène $D_2 \rightarrow D_0$. Malgré une probabilité de présence dans l'état électronique excité très faible, la quantité d'énergie emportée par le photon émis (10 fois grande que celle d'un photon IR) et la valeur importante du taux de transition électronique entre les états concernés, expliquent la présence d'un processus efficace de refroidissement radiatif par fluorescence. Ainsi, pour des énergies internes entre 5.9 et 6.8 eV, nous avons **mis en évidence expérimentalement que la fluorescence électronique est la voie de refroidissement radiatif majoritaire** des cations naphthalène stockés.

Ces mesures sur le refroidissement des cations naphthalène supportent un processus de refroidissement du type "fluorescence de Poincaré" qui mettrait en jeu la Conversion In-

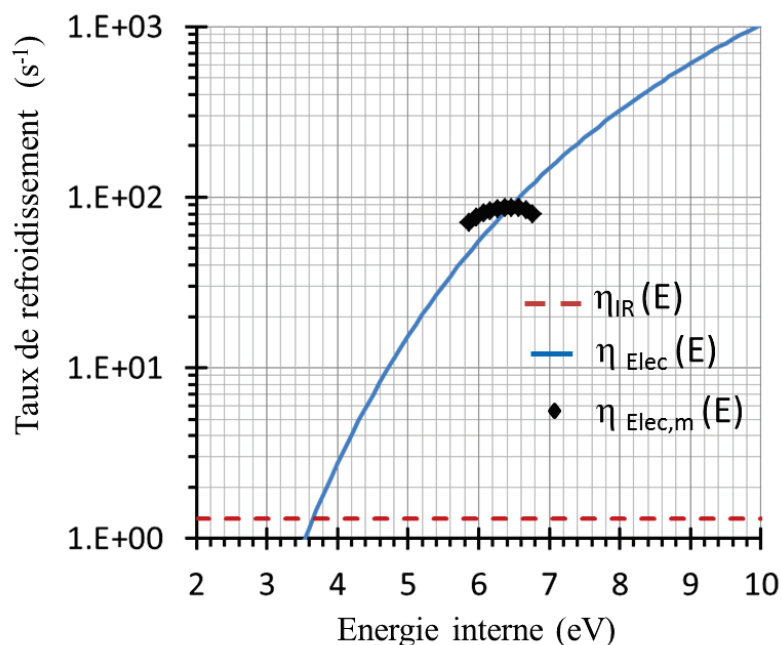


FIGURE 5.17 : Comparaison du taux de refroidissement par fluorescence mesuré $\eta_{Elec,m}(E)$ avec le taux théorique de refroidissement radiatif par fluorescence $\eta_{Elec}(E)$ et par émission IR $\eta_{IR}(E)$.

terne Inverse suivie de l'émission d'un photon dans le domaine du visible par des électrons thermiquement excités. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de l'anthracène [93, 110].

Conclusion du chapitre 5

Les principaux résultats expérimentaux concernant le refroidissement par dissociation et le refroidissement radiatif des cations naphthalène stockés dans le Mini-Ring ont été présentés. Suite à l'évolution temporelle du nombre de neutres émis par les cations naphthalène, un taux de dissociation $k_{Diss}(E)$ pour la perte de C_2H_2 a été simulé pour reproduire nos résultats pour des énergies internes $E < 8$ eV tout en restant cohérent avec les taux de dissociation de la littérature bien connus dans la zone en énergie entre 8 et 9 eV. Le processus de photo-dissociation est utilisé pour sonder la distribution en énergie des cations stockés, avec l'hypothèse d'absorption majoritaire à un photon et une probabilité négligeable de réchauffage des ions dans le cas de plusieurs excitations. Les distributions en énergie interne les plus probables pour les cations naphthalène stockés ont pu être déterminées pour des temps de stockage entre 1.5 et 4.5 ms. Au bout de 1.5 ms de stockage, la distribution gaussienne la plus probable est centrée sur l'énergie 5.7 eV avec un écart type de 0.7 eV. Cette distribution en énergie interne évolue au cours du temps en se déformant et se décalant vers les basses énergies. Le front de la distribution à une énergie $E_s \approx 6.5$ eV se déplace avec une vitesse moyenne de -170 eV/s entre 1.5 et 4.5 ms de stockage qui ne peut être expliqué par un refroidissement IR. A partir de l'évolution de la distribution en énergie interne, un taux de transition de fluorescence électronique $k_{Elec,m}(E)$ est calculé. Il varie de 209 s⁻¹ à 5.9 eV à 270 s⁻¹ à 6.8 eV. Le taux de refroidissement par fluorescence correspondant, $\eta_{Elec,m}(E)$ a été

estimé entre 5.9 et 6.8 eV : compris entre 71 et 87 s⁻¹ dans la gamme d'énergie considérée, il est en bon accord avec le taux de refroidissement électronique caractérisant la transition $D_2 \rightarrow D_0$ d'énergie 2.0 eV du cation naphthalène avec une force d'oscillateur $f_{osc} = 0.045$. Nous avons mis en évidence expérimentalement que le refroidissement par fluorescence est la voie de refroidissement radiatif dominante des cations naphthalène entre 5.9 et 6.8 eV. Malgré la faible probabilité de présence dans les états électroniques excités, l'efficacité du processus de refroidissement radiatif par fluorescence s'explique par un important taux de transition électronique et une quantité d'énergie emportée par le photon émis, 2 eV, 10 fois plus grande que pour le refroidissement IR.

Conclusion

L'objectif de cette thèse est l'étude du refroidissement du plus petit PAH, le naphthalène $C_{10}H_8^+$. Les PAH sont une famille de molécules très étudiées depuis qu'elles ont été proposées comme candidates potentielles des bandes IR non attribuées (UIR) du milieu interstellaire. Notre travail s'inscrit dans la dynamique actuelle d'études sur la stabilité de ces molécules suite à une excitation électronique. Sa spécificité est d'étudier les processus de refroidissement retardés, de la microseconde à la seconde après l'excitation. Cette étude a été réalisée grâce au piégeage des molécules dans un anneau de stockage électrostatique, le Mini-Ring, pour se rapprocher des conditions d'isolement des molécules dans les nuages interstellaires. Le Mini-Ring est un anneau de stockage développé par l'équipe s'inspirant des anneaux comme ELISA et du piège linéaire « ConeTrap ». Avec une circonférence de 0.7 m, il est pour l'instant le plus petit anneau de stockage entièrement électrostatique existant : cette particularité permet l'étude d'une dynamique rapide de relaxation à la microseconde des ions stockés.

Les faisceaux de cations naphthalène sont produits par une source ECR, puis pulsés pour être injectés dans le Mini-Ring. L'ensemble des ions stockés dans l'anneau possède donc une large distribution en énergie interne. Une particularité de ce travail est de stocker des cations naphthalène, ce qui diffère des principales expériences réalisées avec les autres anneaux stockant des anions ou des molécules protonées. Accélérés à 12 keV, les ions arrivent dans l'anneau environ 20 μs après leur extraction de la source. L'étude de la dynamique de refroidissement des cations $C_{10}H_8^+$ se fait par l'intermédiaire de la détection des neutres émis à chaque tour du paquet d'ions dans l'anneau. Au bout d'environ 1 ms de stockage, les ions de plus haute énergie se sont dissociés spontanément et la distribution en énergie interne des ions ne peut évoluer que sous l'influence de processus de refroidissement radiatif. Pour sonder cette distribution en énergie interne, une excitation laser de longueur d'onde 532 nm ($E = 2.33$ eV) est envoyée à 1.5, 2.5, 3.5 et 4.5 ms dans le même cycle de stockage. Il a fallu surmonter plusieurs difficultés avec l'expérience Mini-Ring, comme tout d'abord la stabilité du faisceau d'ions au cours des expériences : les instabilités proviennent principalement des changements de régime du plasma de la source et des oscillations bêta-tron au long du stockage. La recherche des tensions à appliquer aux électrodes de focalisation et de guidage pour obtenir le meilleur stockage possible est un travail délicat : les photographies de la trajectoire des cations d'argon en présence de diazote à l'intérieur de l'anneau ont joué un rôle essentiel

pour déterminer les paramètres optimum de stockage des ions dans l'anneau. Le réglage du recouvrement entre le faisceau d'ions et le faisceau laser par l'intermédiaire du dispositif optique de guidage résulte d'un travail très minutieux qui est d'une importance cruciale pour l'observation de la photo-dissociation et l'estimation des distributions en énergie interne des ions.

Dans un premier temps, une analyse qualitative des données expérimentales brutes est exposée. L'étude de la distribution spatiale des neutres à la surface du détecteur nous a renseigné sur la stabilité des cations PAH, sur les rapports de branchement des deux voies principales de dissociation H/C_2H_2 et sur le KER associé. Nous avons observé des similitudes entre les PAH catacondensés d'une part, naphthalène et anthracène, et les PAH péricondensés d'autre part, pyrène et coronène, traduisant une tendance à évaporer des atomes d'hydrogène d'autant plus importante que la molécule est lourde et compacte. Ces observations sont en accord avec les énergies de dissociation de la littérature. Par ailleurs, l'analyse des spectres temporels nous a renseigné sur la distribution en énergie interne des cations stockés. Les courbes de déclin des neutres émis par photo-dissociation ont été ajustées avec une loi de puissance en $t^{-\alpha}$, et l'évolution des facteurs de décroissance α en fonction du temps de stockage a mis en évidence un décalage de la distribution en énergie interne vers les basses énergies.

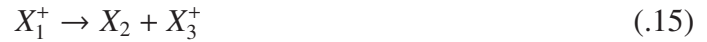
Dans un deuxième temps, nous avons approfondi l'analyse des spectres temporels. Lors des expériences utilisant plusieurs impulsions laser dans un même cycle de stockage, des tests ont permis de valider les hypothèses que dans ces conditions expérimentales, la probabilité de réchauffer les ions par les impulsions laser multiples est négligeable et que l'absorption des photons laser est majoritairement une absorption à un photon. D'une part on a mesuré que pour un temps de stockage de 5 ms, environ 4.5% des ions entrant dans l'anneau se dissocient spontanément suite à l'excitation qu'ils ont reçue dans la source. Ces mesures nous ont mené à l'estimation d'un taux de dissociation $k_{Diss}(E)$ qui diffère des taux de dissociation présentés de la littérature pour les énergies en dessous de 8 eV : nos mesures prévoient un taux de dissociation plus faible d'au moins un ordre de grandeur. D'autre part, les courbes de déclin obtenues à différents temps de stockage sont analysées en utilisant un programme en C que j'ai développé pendant la thèse et qui permet d'estimer la distribution en énergie interne supposée gaussienne, la plus probable pour les cations photo-excités. En soustrayant l'énergie du photon (2.33 eV pour le naphthalène) on obtient la distribution en énergie interne avant l'excitation laser. L'analyse de l'évolution temporelle de cette distribution en énergie interne nous a mené aux principaux résultats obtenus dans la thèse. Le refroidissement radiatif des cations naphthalène d'énergie entre 5.9 et 6.8 eV, a été étudié pour des temps de stockage de 1.5 à 4.5 ms. Nous avons premièrement mesuré une vitesse de refroidissement moyenne du front de la distribution de -170 eV/s pour des ions d'énergie 6.5 eV, ce qui signe l'existence d'un processus de refroidissement plus rapide que l'émission de photons IR. D'autre part un taux de transition par fluorescence, $k_{Elec,m}(E)$ correspondant à la transition $D_2 \rightarrow D_0$ d'énergie 2 eV et de force d'oscillateur 0.045, a été déterminé : il augmente de 210 à 270 s^{-1} pour des cations dans la gamme d'énergie considérée. Le taux de refroidissement radiatif par fluorescence correspondant est estimé entre 70 et 90 s^{-1} . Nous avons ainsi mis en évidence expérimentalement que le processus de refroidissement majoritaire des cations $C_{10}H_8^+$ entre 5.9 et 6.8 s^{-1} est le refroidissement par fluorescence électronique retardée. Cette fluorescence

retardée est attribuée à la fluorescence de Poincaré, processus prédit il y a plus de 20 ans mais jamais mis en évidence pour le naphthalène.

Les résultats de mon travail de thèse ouvrent plusieurs perspectives. A court terme, il serait tout d'abord intéressant de poursuivre l'étude du naphthalène afin de déterminer le taux de refroidissement radiatif sur une gamme d'énergie plus étendue. Cette étude permettrait d'étudier la compétition à basse énergie autour de 3-4 eV entre le refroidissement radiatif électronique et le refroidissement IR dû aux transitions vibrationnelles. Il faudrait donc sonder la distribution des ions dans l'anneau au bout d'un temps de stockage plus long et utiliser une énergie d'excitation laser plus grande (de l'ordre de 6 – 7 eV) pour observer la photodissociation dans notre fenêtre d'observation. Afin d'approfondir l'analyse de la dissociation du cation naphthalène, il pourrait être intéressant d'étudier l'évolution du KER (à partir de l'image des neutres sur le détecteur) en fonction du temps de stockage et donc de l'énergie interne des cations. Il est aussi prévu d'étendre l'étude de la dynamique de refroidissement à d'autres PAH plus lourds d'intérêt astrophysique. Cependant il sera nécessaire de surmonter des difficultés expérimentales liées à la faible intensité des faisceaux d'ions produits dans la source ECR et à la détection des neutres. En effet, dans les expériences préliminaires sur le pyrène et le coronène, l'intensité des faisceaux d'ions étaient dix fois plus faibles que pour le naphthalène ou l'anthracène. De plus, comme le pyrène et le coronène émettent surtout des hydrogènes dont la collection et détection est plus difficile dans notre expérience, le rapport signal/bruit des neutres émis reste à améliorer. Une solution serait alors d'augmenter l'énergie cinétique des ions stockés. Une autre perspective est l'observation et la mesure du rayonnement de fluorescence retardée, qui constitueraient une preuve directe de la fluorescence de Poincaré : cette expérience nécessite l'installation de filtres sélectifs en longueur d'onde ou d'un spectromètre pour mesurer la fluorescence émise en fonction du temps de stockage. Enfin à plus long terme, le développement d'un environnement cryogénique pour le Mini-Ring est envisagé dans le but de mieux contrôler l'énergie des ions. Une des difficultés concernera l'excitation des ions, qui nécessitera alors une absorption multiphotonique que l'on devra prendre en compte dans les analyses. On se rapprocherait ainsi des conditions de température dans le milieu interstellaire. Les résultats de ces études expérimentales en laboratoire sur la dynamique de refroidissement des ions moléculaires peuvent avoir des implications importantes sur la présence des PAH dans le milieu interstellaire.

Relation entre le KER du neutre émis et le diamètre maximal de la tâche due à son impact sur le détecteur

Intéressons nous à la fragmentation d'un ion parent X_1^+ (masse m_1) en une molécule neutre X_2 (masse m_2) et un fragment chargé X_3^+ (masse m_3) :



u_2 représente la vitesse maximale du fragment neutre dans le centre de masse, v_1 la vitesse de l'ion parent, E_0 son énergie cinétique, et KER sa perte d'énergie interne transformée en énergie cinétique cédée au fragment neutre. D'après les calculs de Laskin [102] basés sur la conservation de l'impulsion et de l'énergie, $u_2 = \sqrt{\frac{2m_3KER}{m_1m_2}}$. La figure .18 illustre le processus de dissociation étudié.

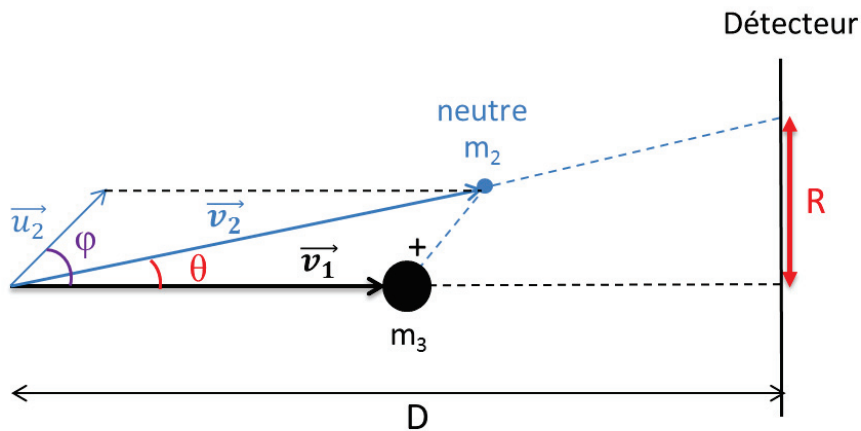


FIGURE .18 : Schéma illustrant la réaction de dissociation : $X_1^+ \rightarrow X_2 + X_3^+$

La distance entre le lieu de dissociation et la détection est appelée D et le rayon de la tâche des neutres de même KER est nommé R avec ϕ le diamètre associé :

$$\phi \equiv 2R = 2D \tan \theta$$

avec

$$\tan \theta = \frac{u_2 \sin \varphi}{v_1 + u_2 \cos \varphi} = \frac{\sin \varphi}{\frac{v_1}{u_2} + \cos \varphi}$$

L'image caractérisant la position des neutres sur le détecteur est délimitée par un diamètre maximal ϕ_{max} correspondant à la valeur maximale du KER . ϕ est maximal si $\tan \theta$ est maximale :

$$\frac{d \tan \theta}{d \varphi} = 0$$

ce qui conduit à :

$$\cos \varphi = -\frac{u_2}{v_1}$$

La valeur maximale recherchée est donc :

$$\tan \theta_{max} = \frac{\sin \left(\arccos \left(-\frac{u_2}{v_1} \right) \right)}{\frac{v_1}{u_2} - \frac{u_2}{v_1}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{v_1}{u_2} \right)^2 - 1}}.$$

On déduit alors que : $\phi_{max} = 2D \tan \theta_{max}$, soit :

$$\boxed{\phi_{max} = \frac{2D}{\sqrt{\frac{m_2 \cdot E_0}{m_3 KER} - 1}}} \quad (3.1)$$

Cette formule est utilisée pour déterminer dans le cadre de nos expériences le KER maximum cédé aux neutres émis, à partir de la mesure du diamètre de la tache caractéristique des neutres sur la surface du détecteur sensible en position. Les KER cités dans la partie 3.3.1.4 sont calculés à partir de cette formule.

Bibliographie

- [1] S. P. Moller, "ELISA, and electrostatic storage ring for atomic physics," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, vol. 394, no. 3, p. 281, 1997.
- [2] S. Willner, R. Puetter, R. Russell, and B. Soifer, "Unidentified infrared spectral features," *Astrophys. Space. Sci.*, vol. 65, no. 1, p. 95, 1979.
- [3] A. Leger and J. L. Puget, "Identification of the 'unidentified' IR emission features of interstellar dust ?," *Astron. Astrophys.*, vol. 137, p. L5, 1984.
- [4] L. Allamandola, A. Tielens, and J. Barker, "Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands - auto exhaust along the milky way," *Astrophys. J.*, vol. 290, no. 1, p. L25, 1985.
- [5] A. Leger, P. Boissel, and L. d'Hendecourt, "Predicted fluorescence mechanism in highly isolated molecules : The Poincaré fluorescence," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, no. 10, p. 921, 1988.
- [6] B. Doornaert and A. Pichard, "Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)," *Rapport INERIS*, 2003.
- [7] A. G. G. M. Tielens, "The molecular universe," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, no. 3, p. 1021, 2013.
- [8] F. Gillett, W. Forrest, and K. Merrill, "8-13-micron spectra of NGC-6572-7027, BC+30° 3639, and NGC-6572," *Astrophys. J.*, vol. 183, no. 1, p. 87, 1973.
- [9] W. Duley and D. Williams, "The infrared spectrum of interstellar dust - surface functional groups on carbon," *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 196, no. 1, p. 269, 1981.
- [10] T. Allain, S. Leach, and E. Sedlmayr, "Photodestruction of PAHs in the interstellar medium. I. photodissociation rates for the loss of an acetylenic group.," *Astron. Astrophys.*, vol. 305, p. 602, 1996.
- [11] H. Jochims, E. Ruhl, H. Baumgartel, S. Tobita, and S. Leach, "Size effects on dis-

- sociation rates of polycyclic aromatic hydrocarbon cations - laboratory studies and astrophysical implications,” *Astrophys. J.*, vol. 420, no. 1, p. 307, 1994.
- [12] S. Kwok and Y. Zhang, “Unidentified infrared emission bands PAHs or MAONs ?,” *Astrophys. J.*, vol. 771, no. 1, p. 5, 2013.
- [13] F. Salama and L. Allamandola, “Electronic absorption-spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations .1. the naphthalene cation ($C_{10}H_8^+$),” *J. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 11, p. 6964, 1991.
- [14] T. Bally, C. Carra, M. P. Fulscher, and Z. D. Zhu, “Electronic structure of the naphthalene radical cation and some simple alkylated derivatives,” *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, no. 8, p. 1759, 1998.
- [15] T. Tanabe, K. Noda, M. Saito, H. Takagi, E. B. Starikov, and M. Tateno, “Neutral-particle emission in collisions of electrons with biomolecular ions in an electrostatic storage ring,” *J. Phys. : Conf. Series*, vol. 4, no. 1, p. 239, 2005.
- [16] J. U. A. Hansen, “Observation of a $1/t$ decay law for hot clusters and molecules in a storage ring,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 12, p. 123401, 2001.
- [17] W. Paul, “Electromagnetic traps for charged and neutral particles,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 62, no. 3, p. 531, 1990.
- [18] B. Natacha, *Le dispositif PIRENEA dans l'étude des interactions gaz/grains dans la chimie interstellaire : mise en place d'une procédure expérimentale*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2007.
- [19] F. Useli-Bacchitta, A. Bonnamy, G. Mulas, G. Mallocci, D. Toubanc, and C. Joblin, “Visible photodissociation spectroscopy of PAH cations and derivatives in the PIRENEA experiment,” *Chem. Phys.*, vol. 371, no. 1-3, p. 16, 2010.
- [20] B. West, F. Useli-Bacchitta, H. Sabbah, V. Blanchet, A. Bodi, P. M. Mayer, and C. Joblin, “Photodissociation of pyrene cations : Structure and energetics from $C_{16}H_{10}^+$ to C_{14}^+ and almost everything in between,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 36, p. 7824, 2014.
- [21] B. Franzke, “The heavy ion storage and cooler ring project ESR at GSI,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B*, vol. 24-25, Part 1, p. 18, 1987.
- [22] J. W. Xia, W. L. Zhan, B. W. Wei, Y. J. Yuan, M. T. Song, W. Z. Zhang, X. D. Yang, P. Yuan, and G. et al., “The heavy ion cooler-storage-ring project (HIRFL-CSR) at Lanzhou,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, vol. 488, pp. 11–25, Aug. 2002.
- [23] J. U. Andersen, H. Cederquist, J. S. Forster, B. A. Huber, P. Hvelplund, J. Jensen, B. Liu, B. Manil, L. Maunoury, S. B. Nielsen, U. V. Pedersen, H. T. Schmidt, S. Tomita, and H. Zettergren, “Power-law decay of collisionally excited amino acids and quenching by radiative cooling,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 25, no. 2, p. 139, 2003.
- [24] S. Tomita, J. U. Andersen, C. Gotttrup, P. Hvelplund, and U. V. Pedersen, “Dissociation energy for C_2 loss from fullerene cations in a storage ring,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 7, p. 073401, 2001.

- [25] T. Tanabe, K. Chida, K. Noda, and I. Watanabe, "An electrostatic storage ring for atomic and molecular science," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, vol. 482, no. 3, p. 595, 2002.
- [26] T. Tanabe, K. Noda, M. Saito, S. Lee, Y. Ito, and H. Takagi, "Resonant neutral-particle emission in collisions of electrons with peptide ions in a storage ring," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 19, p. 193201, 2003.
- [27] S. Jinno, T. Takao, Y. Omata, A. Satou, H. Tanuma, T. Azuma, H. Shiromaru, K. Okuno, N. Kobayashi, and I. Watanabe, "Tmu electrostatic ion storage ring designed for operation at liquid nitrogen temperature," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, vol. 532, no. 1-2, pp. 477–482, 2004.
- [28] A. E. K. Sunden, M. Goto, J. Matsumoto, H. Shiromaru, H. Tanuma, T. Azuma, J. U. Andersen, S. E. Canton, and K. Hansen, "Absolute cooling rates of freely decaying fullerenes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 14, p. 143001, 2009.
- [29] K. Najafian, M. S. Pettersson, B. Dynefors, H. Shiromaru, J. Matsumoto, H. Tanuma, T. Furukawa, T. Azuma, and K. Hansen, "Radiative cooling of C_7^- ," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 10, p. 104311, 2014.
- [30] G. Ito, T. Furukawa, H. Tanuma, J. Matsumoto, H. Shiromaru, T. Majima, M. Goto, T. Azuma, and K. Hansen, "Cooling dynamics of photoexcited C_6^- and C_6H^- ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 18, p. 183001, 2014.
- [31] R. von Hahn, F. Berg, K. Blaum, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, F. Fellenberger, M. Froese, M. Grieser, and K. et al., "The electrostatic cryogenic storage ring csr : Mechanical concept and realization," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 269, no. 24, p. 2871, 2011.
- [32] M. Gatchell, H. T. Schmidt, R. D. Thomas, S. Rosen, P. Reinhed, P. Lofgren, L. Brannholm, M. Blom, M. Bjorkhage, and B. et al., "Commissioning of the DESIREE storage rings - a new facility for cold ion-ion collisions," *XXVIII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC)*, vol. 488, p. 012040, 2014.
- [33] H. T. Schmidt, R. D. Thomas, M. Gatchell, S. Rosen, P. Reinhed, P. Lofgren, L. Brannholm, M. Blom, M. Bjorkhage, and B. et al., "First storage of ion beams in the double electrostatic ion-ring experiment : DESIREE," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, no. 5, p. 055115, 2013.
- [34] H. B. Pedersen, "The new electrostatic storage ring saphira," *Presentation at 5th International Workshop on Electrostatic Storage Devices, Heidelberg, Germany*, 2013.
- [35] Y. Nakano, W. Morimoto, T. Majima, J. Matsumoto, H. Tanuma, H. Shiromaru, and T. Azuma, "A cryogenic electrostatic storage ring project at RIKEN," *XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2011)*, vol. 388, p. 142027, 2012.
- [36] M. O. A. El Ghazaly, "ELASR an electrostatic storage ring for atomic and molecular physics at KACST," *Results in Physics*, vol. 5, p. 60, 2015.

- [37] K. E. Stiebing, V. Alexandrov, R. Doerner, S. Enz, N. Y. Kazarinov, T. Kruppi, A. Schempp, H. S. Boecking, M. Voelp, P. Ziel, M. Dworak, and W. Dilfer, "FLSR the Frankfurt low energy storage ring," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, vol. 614, no. 1, p. 10, 2010.
- [38] J. Matsumoto, "Construction of a tabletop electrostatic storage ring," *Poster presentation at 5th International Workshop on Electrostatic Storage Devices, Heidelberg, Germany*, 2013.
- [39] C. P. Welsch, A. I. Papash, J. Harasimowicz, O. Karamyshev, G. A. Karamysheva, D. Newton, M. Panniello, M. Putignano, M. R. F. Siggel-King, and A. Smirnov, "Beam life time studies and design optimization of the ultra-low energy storage ring," *Hyperfine Interact.*, vol. 229, no. 1-3, p. 139, 2014.
- [40] D. Zajfman, O. Heber, L. VejbyChristensen, I. BenItzhak, M. Rappaport, R. Fishman, and M. Dahan, "Electrostatic bottle for long-time storage of fast ion beams," *Phys. Rev. A*, vol. 55, pp. R1577–R1580, Mar. 1997.
- [41] O. Heber, P. D. Witte, A. Diner, K. G. Bhushan, D. Strasser, Y. Toker, M. L. Rappaport, I. Ben-Itzhak, N. Altstein, D. Schwalm, A. Wolf, and D. Zajfman, "Electrostatic ion beam trap for electron collision studies," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 1, p. 013104, 2005.
- [42] Y. Toker, O. Aviv, M. Erritt, M. L. Rappaport, O. Heber, D. Schwalm, and D. Zajfman, "Radiative cooling of Al_4^- clusters," *Phys. Rev. A*, vol. 76, no. 5, p. 053201, 2007.
- [43] W. H. Benner, "A gated electrostatic ion trap to repetitiously measure the charge and m/z of large electrospray ions," *Anal. Chem.*, vol. 69, no. 20, p. 4162, 1997.
- [44] O. Aviv, Y. Toker, M. Errit, K. G. Bhushan, H. B. Pedersen, M. L. Rappaport, O. Heber, D. Schwalm, and D. Zajfman, "A bent electrostatic ion beam trap for simultaneous measurements of fragmentation and ionization of cluster ions," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 8, p. 083110, 2008.
- [45] J. D. Alexander, C. R. Calvert, R. B. King, O. Kelly, W. A. Bryan, G. R. a. J. Nemeth, W. R. Newell, C. A. Froud, and T. et al., "Short pulse laser-induced dissociation of vibrationally cold, trapped molecular ions," *J. Phys. B : At., Mol. Opt. Phys.*, vol. 42, no. 15, p. 154027, 2009.
- [46] M. Lange, M. Froese, S. Menk, J. Varju, R. Bastert, K. Blaum, J. R. C. Lopez-Urrutia, F. Fellenberger, and G. et al., "A cryogenic electrostatic trap for long-time storage of kev ion beams," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no. 5, p. 055105, 2010.
- [47] M. W. Froese, M. Lange, S. Menk, M. Grieser, O. Heber, F. Laux, R. Repnow, T. Sieber, Y. Toker, R. von Hahn, A. Wolf, and K. Blaum, "The decay of ion bunches in the self-bunching mode," *New J. Phys.*, vol. 14, p. 073010, 2012.
- [48] M. W. Froese, K. Blaum, F. Fellenberger, M. Grieser, M. Lange, F. Laux, S. Menk, D. A. Orlov, R. Repnow, T. Sieber, Y. Toker, R. von Hahn, and A. Wolf, "Thermionic power-law decay of excited aluminum-cluster anions and its dependence on storage-device temperature," *Phys. Rev. A*, vol. 83, no. 2, p. 023202, 2011.

- [49] C. J. Johnson, B. B. Shen, B. L. J. Poad, and R. E. Continetti, "Photoelectron-photofragment coincidence spectroscopy in a cryogenically cooled linear electrostatic ion beam trap," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 82, no. 10, p. 105105, 2011.
- [50] H. T. Schmidt, H. Cederquist, J. Jensen, and A. Fardi, "Conetrap : A compact electrostatic ion trap," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 173, no. 4, p. 523, 2001.
- [51] P. Reinhed, A. Orban, S. Rosen, R. D. Thomas, I. Kashperka, H. a. B. Johansson, D. Misra, A. Fardi, L. Brannholm, M. Bjorkhage, H. Cederquist, and H. T. Schmidt, "Cryogenic keV ion-beam storage in conetrap-a tool for ion-temperature control," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, vol. 621, no. 1-3, p. 83, 2010.
- [52] P. Reinhed, A. Orban, J. Werner, S. Rosén, R. D. Thomas, I. Kashperka, H. A. B. Johansson, D. Misra, L. Brännholm, M. Björkhage, H. Cederquist, and H. T. Schmidt, "Precision lifetime measurements of He^- in a cryogenic electrostatic ion-beam trap," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 21, p. 213002, 2009.
- [53] S. Martin, L. Chen, A. Denis, R. Bredy, J. Bernard, and J. Desesquelles, "Excitation and fragmentation of C_{60}^{r+} ($r=3-9$) in Xe^{30+} - C_{60} collisions," *Phys. Rev. A*, vol. 62, no. 2, p. 022707, 2000.
- [54] S. Martin, L. Chen, R. Brédy, G. Montagne, C. Ortega, T. Schlathölter, G. Reitsma, and J. Bernard, "Statistical fragmentation of doubly charged anthracene induced by fluorine-beam impact at 3 keV," *Phys. Rev. A*, vol. 85, no. 5, p. 052715, 2012.
- [55] J. Bernard, S. Martin, L. Chen, H. Cederquist, A. Salmoun, and R. Bredy, "A single ion (Ar^{q+} $q=1,3$ or C_{60}^{3+}) in a conic electrode electrostatic trap," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 205, p. 196, 2003.
- [56] J. Bernard, B. Wei, A. Bourgey, R. Bredy, L. Chen, M. Kerleroux, S. Martin, G. Montagne, A. Salmoun, and B. Terpend-Ordaciére, "Stability and delayed fragmentation of highly charged C_{60} trapped in a conic-electrode electrostatic ion resonator (ConeTrap)," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, vol. 262, no. 1, p. 105, 2007.
- [57] J. Bernard, G. Montagne, R. Brédy, B. Terpend-Ordaciére, A. Bourgey, M. Kerleroux, L. Chen, H. T. Schmidt, H. Cederquist, and S. Martin, "A "tabletop" electrostatic ion storage ring : Mini-ring," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, 2008.
- [58] R. Middleton and C. T. Adams, "A close to universal negative ion source," *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 118, no. 2, p. 329, 1974.
- [59] N. B. Leger, L. d'Hendecourt, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Astrophysics*. 1987.
- [60] Y. Liu, B. Tang, H. Shen, S. Zhang, and B. Zhang, "Probing ultrafast internal conversion of o-xylene via femtosecond time-resolved photoelectron imaging," *Opt. Express*, vol. 18, no. 6, p. 5791, 2010.
- [61] D. J. Nesbitt and R. W. Field, "Vibrational energy flow in highly excited molecules : Role of intramolecular vibrational redistribution," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31,

- p. 12735, 1996.
- [62] D. Schwarzer, C. Hanisch, P. Kutne, and J. Troe, "Vibrational energy transfer in highly excited bridged azulene-aryl compounds : Direct observation of energy flow through aliphatic chains and into the solvent," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 35, p. 8019, 2002.
- [63] A. Callegari, U. Merker, P. Engels, H. K. Srivastava, K. K. Lehmann, and G. Scoles, "Intramolecular vibrational redistribution in aromatic molecules. I. eigenstate resolved CH stretch first overtone spectra of benzene," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 23, p. 10583, 2000.
- [64] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*. 1983.
- [65] H. Poincaré, "Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique," *Acta Math.*, vol. 13, p. 270, 1890.
- [66] P. Boissel, P. de Parseval, P. Marty, and G. Lefèvre, "Fragmentation of isolated ions by multiple photon absorption : A quantitative study," *J. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 4973, 1997.
- [67] G. Whitten and B. Rabinovitch, "Accurate and facile approximation for vibrational energy-level sums," *J. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 10, pp. 2466–&, 1963.
- [68] R. A. Marcus and O. K. Rice, "The kinetics of the recombination of methyl radicals and iodine atoms.," *J. Phys. Chem.*, vol. 55, no. 6, p. 894, 1951.
- [69] G. Mallocci, C. Joblin, and G. Mulas, "On line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons," *Chem. Phys.* 2007, vol. 332, p. 353, <http://astrochemistry.ca.astro.it/database/> -récupéré en octobre 2014.
- [70] Communication privée.
- [71] X. Tan, L. Bernstein, J. Cami, and F. Salama, "On estimating interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon abundances with calculated oscillator strengths," *Astrophys. J.*, vol. 728, no. 1, p. 62, 2011.
- [72] S. F. Biennier, "Multiplex integrated cavity output spectroscopy of cold PAH cations," *Chem. Phys. Lett.*, p. 287, 2004.
- [73] J. Szczepanski, D. Roser, W. Personette, M. Eyring, R. Pellow, and M. Vala, "Infrared spectrum of matrix-isolated naphthalene radical cation," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 20, p. 7876, 1992.
- [74] F. Pauzat, D. Talbi, M. D. Miller, D. J. DeFrees, and Y. Ellinger, "Theoretical IR spectra of ionized naphthalene," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 20, p. 7882, 1992.
- [75] N. Nakashima and K. Yoshihara, "Role of hot molecules formed by internal-conversion in uv single-photon and multiphoton chemistry," *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 23, p. 7763, 1989.
- [76] T. Medhi, *Dynamique de la fragmentation de molécules simples induite par impact d'ion multichargé*. PhD thesis, Université de Caen/Basse-Normandie, 2003.

- [77] O. K. Rice and H. C. Ramsperger, "Theories of unimolecular gas reactions at low pressures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 49, p. 1617, 1927.
- [78] L. S. Kassel, "Studies in homogeneous gas reactions I," *J. Phys. Chem.*, vol. 32, no. 2, p. 225, 1928.
- [79] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules - Theory, Experiment, and Clusters of Atoms*. Springer-Verlag, 1994.
- [80] V. Weisskopf, "Statistics and nuclear reactions," *Phys. Rev.*, vol. 52, no. 4, p. 0295, 1937.
- [81] C. Klotz, "Reformulation of quasiequilibrium theory of ionic fragmentation," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 10, p. 1526, 1971.
- [82] K. Hansen, "Statistical emission processes of clusters," *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, vol. 79, no. 9, p. 1413, 1999.
- [83] J. U. Andersen, E. Bonderup, and K. Hansen, "On the concept of temperature for a small isolated system," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 15, p. 6518, 2001.
- [84] A. I. S. Holm, H. A. B. Johansson, H. Cederquist, and H. Zettergren, "Dissociation and multiple ionization energies for five polycyclic aromatic hydrocarbon molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 4, p. 044301, 2011.
- [85] P. Linstrom and W. Mallard, <http://webbook.nist.gov>, Eds. NIST Chemistry WebBook NIST Standard Reference Database Number 69 National Institute of Standards and Technology Gaithersburg MD 20899 -récupéré en janvier 2015.
- [86] B. West, C. Joblin, V. Blanchet, A. Bodi, B. Sztaray, and P. M. Mayer, "On the dissociation of the naphthalene radical cation : New iPEPICO and tandem mass spectrometry results," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 45, p. 10999, 2012.
- [87] Y. Gotkis, M. Oleinikova, M. Naor, and Lifshitz, "Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 17. Naphthalene and phenanthrene," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 47, p. 12282, 1993.
- [88] Y.-P. Ho, R. C. Dunbar, and C. Lifshitz, "C-H bond strength of naphthalene ion. a reevaluation using new time-resolved photodissociation results," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 24, p. 6504, 1995.
- [89] Y. A. Dyakov, C. K. Ni, S. H. Lin, Y. T. Lee, and A. M. Mebel, "Ab initio and RRKM study of photodissociation of azulene cation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 12, p. 1404, 2006.
- [90] H. Jochims, H. Rasekh, E. Ruhl, H. Baumgartel, and S. Leach, "Deuterium-isotope effects in the photofragmentation of naphthalene monocations," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 7, p. 1312, 1993.
- [91] Y. Ling, J. M. L. Martin, and C. Lifshitz, "Energetics of acetylene loss from $C_{14}H_{10}^+$ cations : A density functional calculation," *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 2, p. 219,

- 1997.
- [92] K. Schroeter, D. Schroder, and C. Schwarz, "Structures of the $C_8H_6^+$ cation formed upon loss of acetylene from ionized naphthalene," *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, no. 21, p. 4174, 1999.
- [93] S. Martin, J. Bernard, R. Brédy, B. Concina, C. Joblin, M. Ji, C. Ortega, and L. Chen, "Fast radiative cooling of anthracene observed in a compact electrostatic storage ring," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 6, p. 063003, 2013.
- [94] M. Goto, A. E. K. Sundén, H. Shiromaru, J. Matsumoto, H. Tanuma, T. Azuma, and K. Hansen, "Direct observation of internal energy distributions of C_5^- ," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 5, p. 054306, 2013.
- [95] P. Sortais, "Recent progress in making highly charged ion beams," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B*, vol. 98, no. 1–4, p. 508, 1995.
- [96] R. Brédy, *Etude expérimentale de la multicapture électronique dans des collisions à basse vitesse entre des ions multichargés et des C_{60}* . PhD thesis, 2001.
- [97] R. Geller, "Electron cyclotron resonance multiply charged ion sources," *Nuclear Science, IEEE Transac.*, vol. 23, no. 2, p. 904, 1976.
- [98] J. Madre -Distribué gratuitement sur internet.
- [99] <http://www.sparrowcorp.com>.
- [100] N. Takahashi, Y. Adachi, M. Saito, and Y. Haruyama, "Absolute detection efficiencies for keV energy atoms incident on a microchannel plate detector," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B*, vol. 315, p. 51, 2013.
- [101] B. Peko and T. Stephen, "Absolute detection efficiencies of low energy H, H^- , H^+ , H_2^+ and H_3^+ incident on a multichannel plate detector," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect B*, vol. 171, no. 4, p. 597, 2000.
- [102] J. Laskin and C. Lifshitz, "Kinetic energy release distributions in mass spectrometry," *J. Mass Spectrom.*, vol. 36, no. 5, p. 459, 2001.
- [103] Y. Ling, Y. Gotkis, and C. Lifshit, "Time-dependent mass-spectra and breakdown graphs .18. pyrene," *Eur. J. Mass Spectrom.*, vol. 1, no. 1, p. 41, 1995.
- [104] M. Ji, *Molecular Relaxation dynamics of anthracène cation studied in an electrostatic storage ring*. PhD thesis, Université Lyon 1, 2015.
- [105] R. Brédy, C. Ortéga, M. Ji, L. Chen, J. Bernard, A. R. Allouche, C. Joblin, A. Cassimi, and S. Martin, "PAH radiative cooling and fragmentation kinematics studied within an electrostatic ring," *J. Phys. : Conf. Series*, vol. 583, no. 1, p. 012042, 2015.
- [106] D. Marquardt, "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters," *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, vol. 11, no. 2, p. 431, 1963.
- [107] K. Hansen, "The effective temperature in microcanonical rate constants," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 620, p. 43, 2015.

- [108] Tielens, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press, 2005.
- [109] C. Ortéga, R. Brédy, L. Chen, J. Bernard, M. Ji, G. Montagne, A. R. Allouche, A. Cassimi, C. Joblin, and S. Martin, “The cooling of naphthalene cations studied within an electrostatic storage ring,” *J. Phys. : Conf. Series*, vol. 583, no. 1, p. 012038, 2015.
- [110] S. Martin, J. Bernard, R. Brédy, B. Concina, A. R. Allouche, C. Joblin, M. Ji, C. Ortega, A. Cassimi, Y. Ngono-ravache, and L. Chen, “Fast radiative cooling of anthracene : Dependence on internal energy,” A paraître.